

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Інженерно-фізичний факультет

(повна назва інституту/факультету)

Кафедра металознавства та термічної обробки

(повна назва кафедри)

«ДО ЗАХИСТУ ДОПУЩЕНО»

Завідувач кафедри

Я.В. Зауличний

(підпис)

(ініціали, прізвище)

« ____ » _____ 2019 р.

Дипломна робота

на здобуття ступеня бакалавра

з напрямку підготовки _____ 6.050403 Інженерне матеріалознавство

(код і назва)

на тему: Вплив механоактивації на морфологію, структуру та електронну структуру суміші нанокompозиту 50%Fe₂O₃ + 50%Al₂O₃

Виконав: студент IV курсу, групи ФІ-51/2

(шифр групи)

Іваськевич Олексій Юрійович

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Керівник _____ Зав. кафедри, д.ф-м.н., проф. Зауличний Я.В.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультант:

Економічна частина

(назва розділу)

к.е.н., Нараєвський С.В.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище, ініціали)

(підпис)

Охорона праці

(назва розділу)

проф., д.т.н., Левченко О.Г.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище, ініціали)

(підпис)

Нормоконтроль

(назва розділу)

к.т.н., доц. Гриненко К.М.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище, ініціали)

(підпис)

Рецензент

Мініцький А. В.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цьому дипломному проєкті
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент _____

(підпис)

Київ – 2019 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»**

Інженерно-фізичний факультет

(повна назва інституту/факультету)

Кафедра металознавства та термічної обробки

(повна назва кафедри)

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

напрямок підготовки

6.050403 Інженерне матеріалознавство

(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

Я.В. Зауличний

(підпис)

(ініціали, прізвище)

«___» _____ 2019 р.

ЗАВДАННЯ

на дипломну роботу студенту

Іваськевичу Олексію Юрійовичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи: Вплив механоактивації на морфологію, структуру та електронну структуру суміші нанокompозиту $50\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + 50\% \text{Al}_2\text{O}_3$

керівник проекту **Зав. кафедри, д.ф.-м.н., проф. Зауличний Я.В.**

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «___» _____ 20__ р. № _____

2. Термін подання студентом проекту **10 червня 2019 року**

3. Вихідні дані до проекту:

Розподіл електронів валентної зони в суміші $50\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 50\% - \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

4. Зміст роботи:

1. Літературний огляд
2. Методологія дослідження
3. Результати експерименту та їх обговорення
4. Організаційно-економічна частина
5. Охорона праці

5. Перелік ілюстративного матеріалу (із зазначенням плакатів, презентацій тощо):
 СЕМ зображення, рентгенівські дифракційні карти сумішей, рентгенограми.

6. Консультанти розділів роботи*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Економічна частина	к.е.н. Нараєвський С.В.		
Охорона праці	професор, д.т.н., Левченко О.Г.		
Нормоконтроль	к.т.н. доц. Гриненко К.М.		

7. Дата видачі завдання 13 травня 2019

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломного проекту	Термін виконання етапів проекту	Примітка
1	Літературний огляд	22.05.19	
2	Освоєння методики виготовлення зразків	24.05.19	
3	Оцінка результатів розподілу електронів суміші наанокомпозиту	27.05.19	
4	Розрахунок економічної частини	29.05.19	
5	Розрахунок питань охорони праці	03.06.19	
6			

Студент

(підпис)

О.Ю. Іваськевич

(ініціали, прізвище)

Керівник проекту

(підпис)

Я.В. Зауличний

(ініціали, прізвище)

* Консультантом не може бути зазначено керівника дипломного проекту.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 63 стор., 14 рис., 11 табл., 38 джерел.

Об'єкт дослідження – структурний стан, зміна електронної структури порошкових суміші $0,5\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$ під впливом механоактивації.

Мета роботи – Дослідити вплив механоактивації на морфологію, структуру та електронну структуру суміші нанокompозиту $50\% \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 50\% \text{ Al}_2\text{O}_3$

Методи дослідження – ультрам'яка рентгенівська емісійна спектроскопія (УМРЕС), рентгенофазовий аналіз (РФА), растрова електронна мікроскопія (СЕМ).

Сучасна техніка потребує створення нових матеріалів із підвищеними фізико-механічними та експлуатаційними властивостями, які відповідають критеріям технологічності, екологічності, низької собівартості. Тому дослідження властивостей матеріалів з унікальними особливостями є безперечно актуальним. В даній роботі представлений великий обсяг досліджень Al_2O_3 та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ із співвідношенням компонент 50/50% до і після механоактивації.

Створення сучасної техніки вимагає винайдення нових матеріалів із досконалими фізико-механічними, хімічними та експлуатаційними властивостями, ціна, технологія винайдення та технологічні параметри яких вдовольняють сучасні критерії. Внаслідок цього, дослідження нанокompозитів є беззаперечно актуальним та прогресивним. Ця робота висвітлює дослідження структурних особливостей нанокompозиту $50\% \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 50\% \text{ Al}_2\text{O}_3$.

ОКСИД ЗАЛІЗА, ОКСИД АЛЮМІНІЮ, УЛЬТРА МЯКА РЕНТГЕНІВСЬКА ЕМІСІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ, ЕМІСІЙНИЙ СПЕКТР, РЕНТГЕНОФАЗОВИЙ АНАЛІЗ, ЕНЕРГЕТИЧНИЙ РОЗПОДІЛ ЕЛЕКТРОНІВ

ABSTRACT

Explanatory note: 63 pages, 14 figures, 11 tables, 38 sources.

The object of the study – the structural state, the change in the electronic structure of the powder mixture $0,5\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$ under the influence of mechanical activation.

Purpose - To investigate the effect of mechanoactivation on morphology, structure and electronic structure of 50% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 50\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite mixture

Methods of research - Ultra-soft X-ray emission spectroscopy, X-ray diffraction analysis (XRFA), raster electron microscopy (CEM).

Modern technology requires the creation of new materials with increased physical, mechanical and operational properties that meet the criteria of technological, environmental, low cost. Therefore, the study of the properties of materials with unique features is undoubtedly relevant. In this paper, a large volume of studies of Al_2O_3 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with a component ratio of 50/50% before and after mechanoactivation is presented.

Creation of modern technology requires the invention of new materials with perfect physical, mechanical, chemical and operational properties, price, technology of invention and technological parameters which meet modern criteria. As a result, the study of nanocomposites is undoubtedly relevant and progressive. This paper highlights the study of the structural features of nanocomposite of 50% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 50\% \text{ Al}_2\text{O}_3$.

FERUM OXIDE, ALUMINUM OXIDE, SHOCK VIBRATION TREATMENT, ULTRA-SOFT X-RAY EMISSION SPECTROSCOPY, ELECTRONIC STRUCTURE, MORPHOLOGY.

ЗМІСТ

1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	11
1.1. Історичний огляд розвитку нанотехнологій	11
1.2. Магнітні наноматеріали, їх перспективи застосування, морфологія та синтез	11
1.3. Особливості електронної структури, синтезу та морфології Fe ₂ O ₃	15
Висновки до розділу 1	19
2. ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДИК СИНТЕЗУ ТА ВИВЧЕННЯ ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ, ЇХНЬОЇ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	20
2.1. Приготування механоактивованих сумішей	20
2.2. Приготування вихідних сумішей	20
2.3. Синтез оксиду алюмінію	20
2.4. Синтез гематиту	21
2.5. Методи дослідження електронної структури та особливості їх застосування до нанорозмірних оксидів перехідних металів	21
2.6. Ультрам'яка рентгенівська емісійна спектроскопія	22
2.7. Растрова електронна мікроскопія	24
2.8. Особливості застосування методу рентгенофазового аналізу для дослідження структури оксидів перехідних металів.	25
Висновки до розділу 2:	26
3. РОЗПОДІЛ ЕЛЕКТРОНІВ ВАЛЕНТНОЇ ЗОНИ СУМІШІ 50%Al₂O₃ + 50% - α-Fe₂O₃ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД МАСОВОГО СПІВВІДНОШЕННЯ ВХІДНИХ ПРЕКУРСОРІВ ТА МЕХАНОАКТИВАЦІЇ	27
3.1. Зміна морфології сумішей після механоактивації	27
3.2. Дослідження структури нанокompозитів за допомогою РФА	29
3.3. Особливості розподілу валентних електронів в суміші Al ₂ O ₃ +α-Fe ₂ O ₃ до і після механоактивації	31
Висновки до розділу 3:	35
4. ОРГАНІЗАЦІЙНО – ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА	36
4.1. Актуальність теми дослідження	36
4.2. Мета та завдання науково-дослідницької роботи	37
4.3 Розрахунок планової собівартості проведення дослідження	37
4.3.1 Витрати на оплату праці	38
4.3.2 Визначення розміру єдиного соціального внеску	39

4.3.3 Матеріали необхідні для проведення досліджень	40
4.3.4 Витрати на спеціальне обладнання та прилади	40
4.3.5 Витрати на службові відрядження	41
4.3.6 Інші прямі невраховані витрати по темі	41
4.3.7 Накладні витрати.....	41
4.3.8 Визначення планової кошторисної вартості теми.....	41
4.4 Економічна ефективність НДР	42
Висновки до розділу 4:	47
5 ОХОРОНА ПРАЦІ	48
5.1 Мета розділу	48
5.2 Правові та організаційні основи охорони праці	48
5.3 Аналіз параметрів приміщення	49
5.4 Аналіз освітленості приміщення	52
5.5 Аналіз рентгенівського випромінювання	52
5.6 Аналіз випромінювання	53
5.7 Аналіз шуму та вібрації	54
5.8 Електробезпека.....	54
5.9 Пожежна безпека.....	56
Висновки до розділу 5	57
ВИСНОВКИ	59
CONCLUSIONS	60
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	61

1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Історичний огляд розвитку нанотехнологій

Наночастинки (НЧ) та наноструктуровані матеріали (НСМ) є областю з необмеженим потенціалом розвитку та застосуванням у багатьох прикладних областях. Вони є настільки популярними завдяки можливості більш прецизійного регулювання їх фізико-хімічних характеристик, як зміни температури точки плавлення, каталітична активність, поглинання світла та розсіювання, змінення значень провідності до надпровідності, пластичності. Наноматеріалами є ті матеріали, розмір яких коливається від 1 до 100 нм в діаметрі. Хоча на цей момент вони і фігурують у декількох законодавчих актах ЄС, до сих пір рішення стосовно визначення, яке би було прийняте провідними науковими організаціями, не існує. [1]

Людство задовго до нашого часу експериментувало з наночастинками, навіть не здогадуючись про це. Єгиптяни, римляни та греки використовували наночастинки для створення барвників ще декілька тисячоліть тому. Було встановлено, що давні косметологи використовували сполуки на основі свинцю, частинки яких мали розміри близько 5 – 10 нм. [2] Давній процес фарбування волосся є прикладом використання наноструктурованих матеріалів, який дійшов до нас із давнини. Частинки мінералу галеніту – сульфід свинцю – потрапляють глибоко в волосся, змінюючи його колір. Їх розміри можливо порівняти із розмірами сучасних матеріалів, які синтезуються в лабораторіях. Природний чорний окрас волосся має завдяки накопиченню білку меланіну, розміром 300 нм, по всій довжині волосини. А наночастинки галеніту, які проникають у волосся при фарбуванні, грають роль меланіну, внаслідок чого і виходить чорний колір, але внаслідок того, що їх розмір становить 60 нм, вони не впливають на механічні властивості волосся та забезпечують стійке фарбування.

Ще як один показовий приклад можна привести «кубок Лікурга» (Рис. 1.1.1.). Хімічний аналіз цього кубка виявив, що під час виготовлення скла в нього були додані частинки золота та срібла, внаслідок чого він змінює колір з темно-червоного до світло-золотистого.



Рис. 1.1.1. Кубок Лікурга

Першим, хто зробив крок на шляху до розуміння наночастинок та світу загалом можна вважати Демокріта. Приблизно в 400 р. до н. е. він вперше використав слово «атом» (з грец. «неділимий») в контексті опису навколишнього світу. В 1661 році ірландський хімік Роберт Бойль опублікував статтю, в якій він критикував твердження Арістотеля стосовно якому Земля складається з води, землі, вогню та повітря. Бойль стверджував, що світ складається з «корпускул» – надмалих деталей, які в різних поєднаннях утворюють різні речовини та предмети.

В 1931 році німецькими фізиками Максом Кноллом та Ернстом Руска був створений електронний мікроскоп. А вже в 1959 році американський фізик та популяризатор науки Річард Фейнман (Рис. 1.1.2.) виступив в Американському

Фізичному товаристві з доповіддю під назвою «Там, внизу, ще багато місця» («There's Plenty of Room at the Bottom»), яку можна вважати стартовою точкою у боротьбі за вивчення наночастинок. Наступне досягнення відбулось у 1968 році, Альфред Чо та Джон Артур, співробітники наукового підрозділу компанії Bell, розробили теоретичні основи нанотехнології при обробці поверхонь. В 1974 році японський фізик Норіо Танігучі вперше використав терміни «нанотехніка» та «нанотехнологія», якими він запропонував називати механізми, розміри яких значно менші за розміри одного мікрона та методи їх створення.

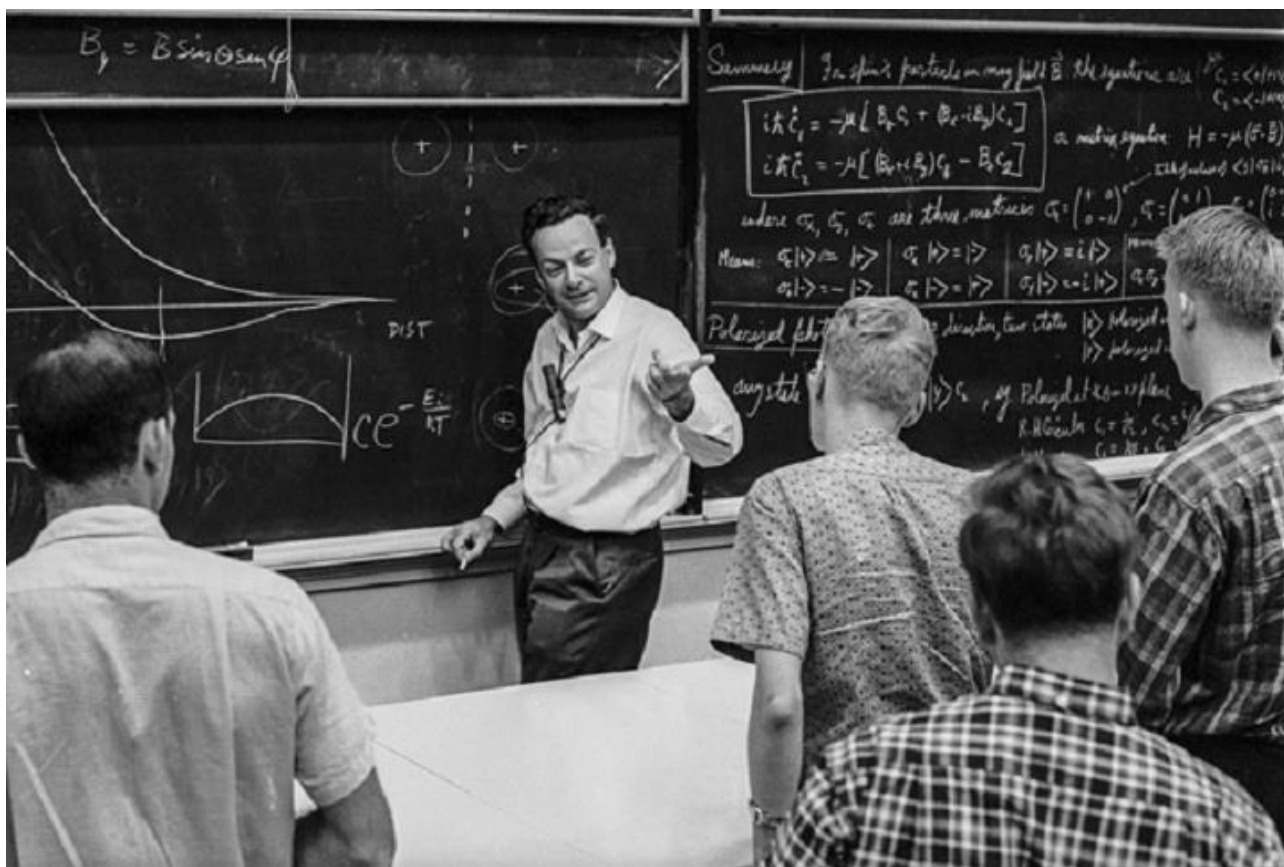


Рис. 1.1.2. Річард Фейнман під час лекції “There’s a plenty rooms at the bottom”

З 1981 по 1986 активізується розробка різних мікроскопів. Так, в 1981 році німецькі фізики Герд Бінніг та Генріх Рорер створили мікроскоп, який здатен показувати окремі атоми, в 1982 – тунельний мікроскоп, 1986 – атомний мікроскоп, який став інструментом для збірки нанооб’єктів.

В 1985 році американськими фізиками Робертом Керлом, Гарольдом Крото та Річардом Смоллі була створена технологія, яка дозволяє прецезійно вимірювати розміри предметів, діаметром один нанометр. Також, ними було відкрите існування шароподібної вуглецевої молекули – фулерена.

В 1989 році співробітник компанії IBM виклав назву своєї фірми атомами ксенону (Рис. 1.1.3). В 1991 році японські дослідники виявили існування вуглецевих нанотрубок. Через сім років голандський фізик Сеез Деккер створив транзистор на основі нанотехнологій, що спровокувало підвищення зацікавлення до нанотехнологій на ринку інформаційних технологій.

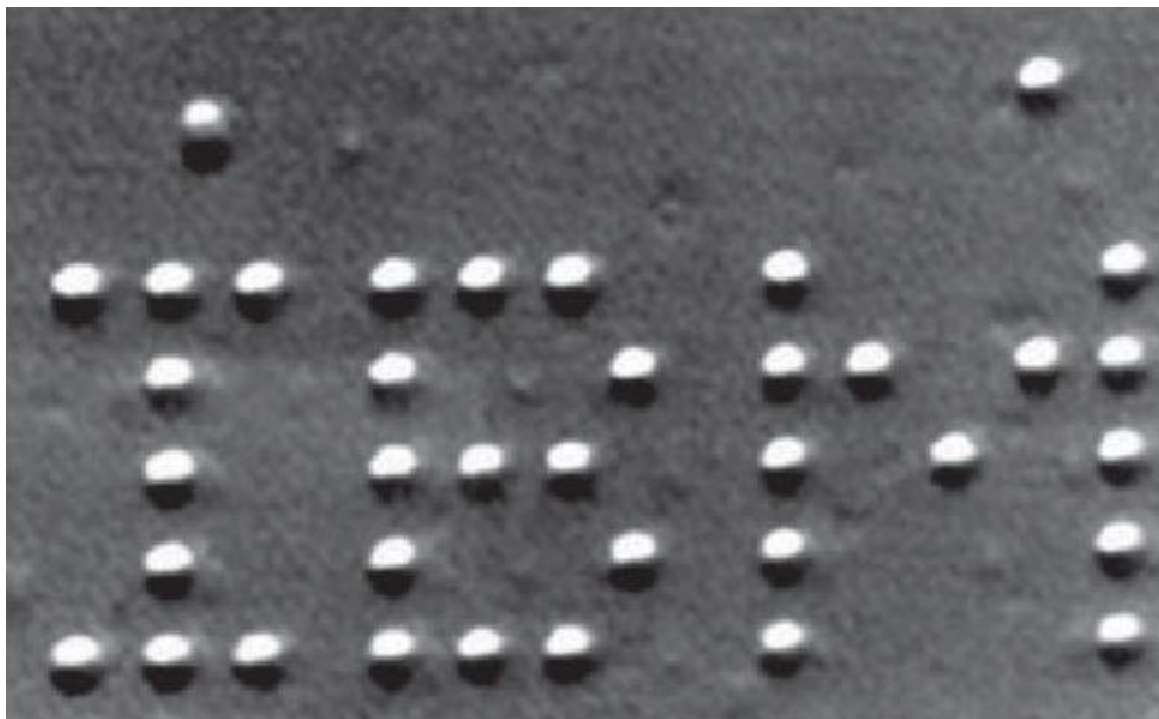


Рис. 1.1.3. Викладена атомами ксенону назва компанії IBM

Як наслідок, в 2000 році в США на фінансування розвитку та впровадження нанотехнологій було виділено близька 10 млрд доларів, прикладу США наслідували інші розвинуті країни світу.

На цей момент, попит на нанотехнології та їх використання стрімко зростає з кожним роком. Частка їх фінансування у бюджеті країн стрімко збільшується, що все більше і більше пришвидшує їх розповсюдження та застосування. [2]

1.2. Магнітні наноматеріали, їх перспективи застосування, морфологія та синтез

Магнітні наноматеріали (МН) є особливими випадками наносистем, практичне використання яких охоплює носії інформації, сенсори магнітного

випромінювання, пристрої магнітного охолодження. [3] Окрім цього, перспективи їх застосування абсолютно непередбачувані: можливість контролю розвитку захворювань, шляхом прямого постачання ліків в місця ураження захворюванням [4], сепарація як і вірусів, бактерій, так і речовин, які забруднюють навколишнє середовище (видалення органічних відходів з води з подальшою їх каталітичною переробкою, де магнітні наночастинки виконують функції адсорбенту, носія і каталізатора) [5]

Для медичних цілей оксид заліза є одним із найкращих варіантів внаслідок своїх малих розмірів (1-100нм), своєї суперпарамагнетичності та хімічної стабільності. Як приклад магнітного матеріалу, можна використати Fe_3O_4 (Рис. 1.2.1.), який є важливою складовою сучасних медичних установок (магнітно-резонансного томографа), цільової доставки ліків, медичного діагностування, ракової терапії, мікрохвильових та магніто-оптичних приладів і т. д. [7]

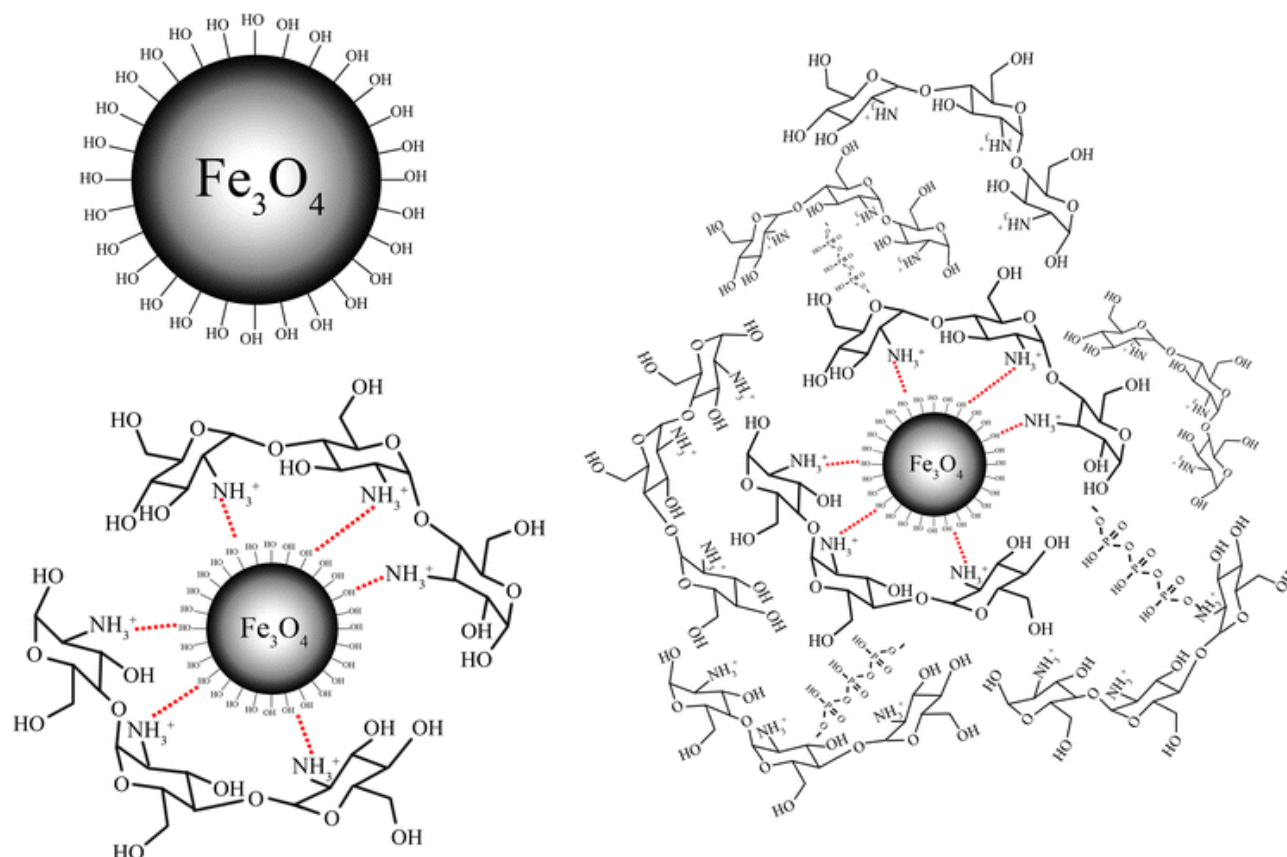


Рис. 1.2.1. Синтез Fe_3O_4 , покритого хітозаном

Магнітні нанодисперсні оксиди заліза мають велику поверхню об'єму, а отже володіють великою поверхневою енергією. Як наслідок, вони схильні до

агрегації, щоб мінімізувати поверхневу енергію. Більш того, якщо ці оксиди використовуються без захисної поверхні, то вони легко окислюються, в результаті чого, втрачають свої магнітні властивості та дисперсність. Тому, дуже важливо забезпечувати їм ефективні захисні плівки. Можливе їх енкапсуляція з використанням біосумісного полімеру для запобігання біодеградації при дії біологічної системи. [8]

Завдяки широкому застосуванню МН в біотехнології, біомедицині, матеріалознавстві, машинобудуванні та екології синтез різних видів МН привертає велику увагу. [9] Було проведено багато досліджень у галузі синтезу оксидів залізу з ціллю підвищити ефективність синтезу з точки зору морфології, стабільності, біосумісності та монодисперсності. Синтез монодисперсних оксидів з контрольованими розмірами є дуже важливим, внаслідок того, що властивості матеріалів залежать від їх розмірності. [10]

На сьогоднішній день, найпопулярнішими методами синтезу є мікроемульсія, термічний розклад, сольвотермічне, сонохімічне, мікрохвильове та хімічне осадження з газоподібної фази, горіння, лазерний піроліз. Як варіант, МН можуть синтезуватись за допомогою мікроорганізмів (Рис. 1.2.2.) та бактеріального синтезу (особливо, за допомогою магнітотактичних бактерій та залізоперетравлюючих бактерій). [11]

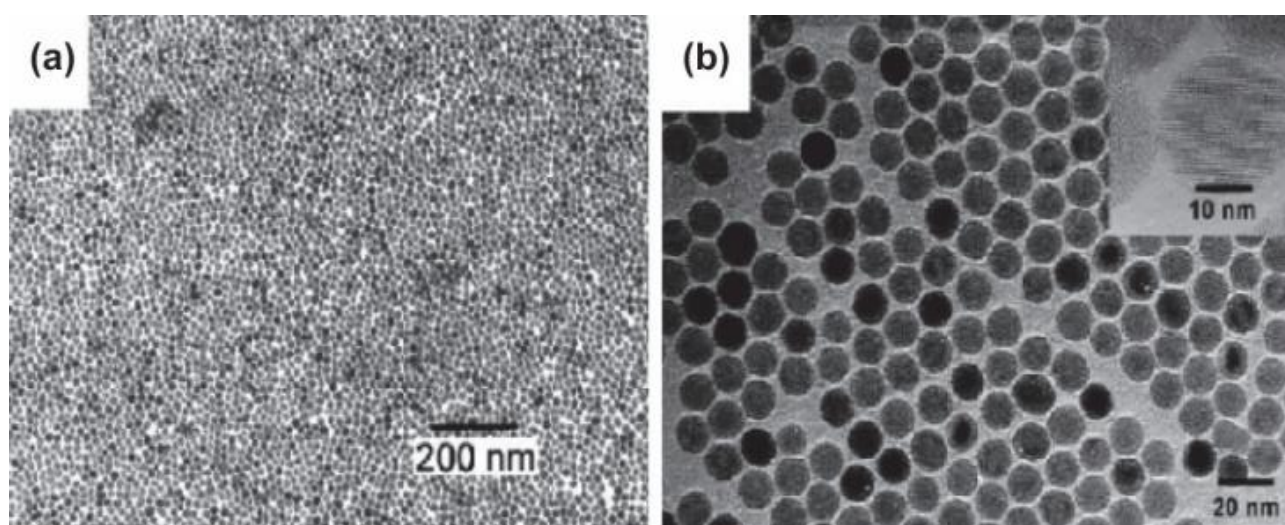


Рис. 1.2.2. Магнітні наночастинки на основі біологічних прекурсорів:

a) FeCu_3 b) Fe(CO)_5

Синтез наночастинок за допомогою мікроорганізмів є найбільш багатообіцяючим з точки зору мінімізації забруднення навколишнього середовища та екологічності. [12] Причина вибору рослин для біосинтезу обумовлена їх відновлювальними властивостями при реакціях з лимонною кислотою, аскорбіноювою кислотою, флаваноїдами, редуктазами, дегідрогеназами. [13] Як приклад такого синтезу, було запропоновано швидкий, нетоксичний і зелений синтез в одностадійній реакції. Гексагідрат хлориду заліза, феритохлоридний тетрагідрат, екстракт листя ріжкового дерева та гідроксид натрію були використанні в експериментах з синтезу (Рис 1.2.3.) Внаслідок цього експерименту, був отриманий Fe_3O_4 , діаметр якого становив 4-8 нм та який мав гарні монодисперсні властивості. Магнітні наночастинки були покриті карбоксильними групами різних амінокислотних ланцюгів протеїнів з екстракту листя ріжкового дерева. [13]

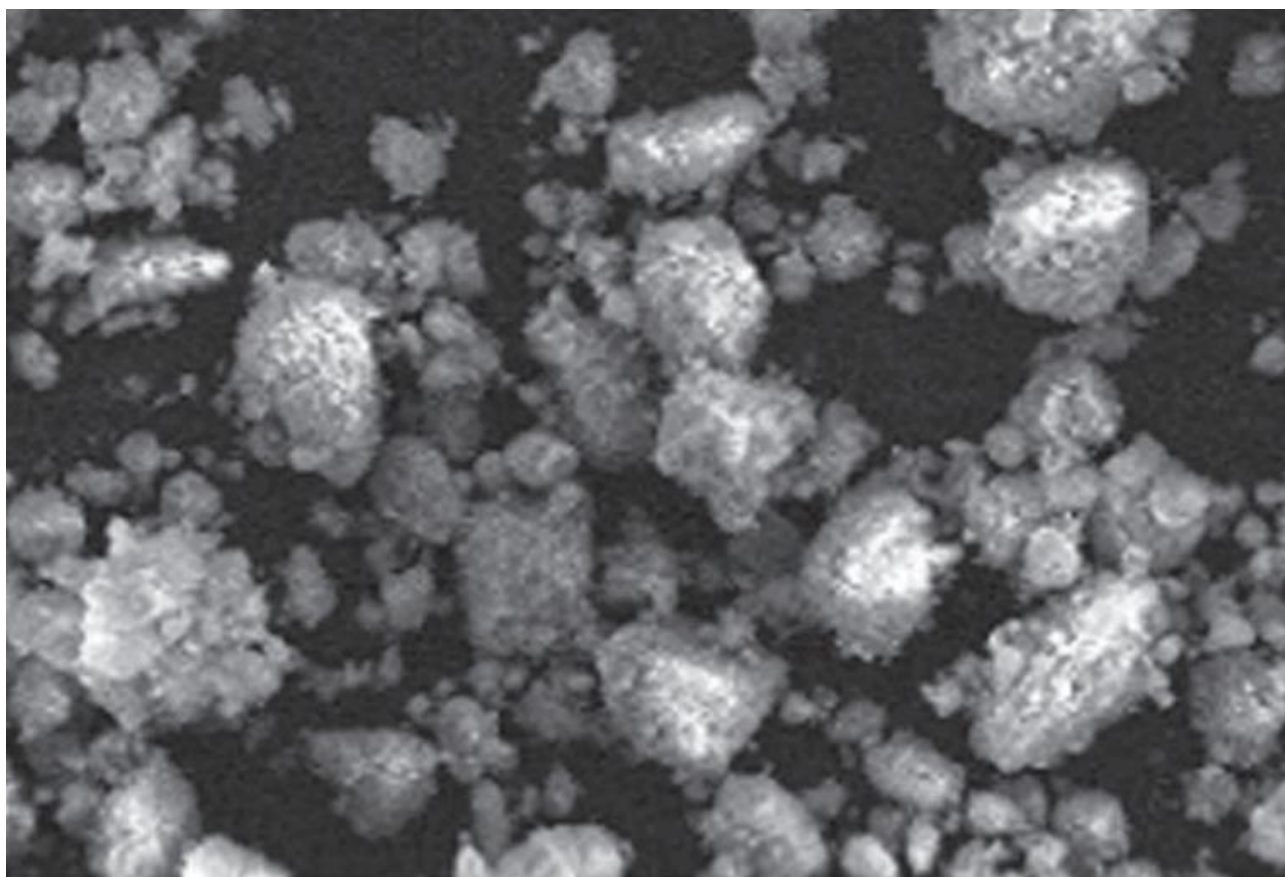


Рис. 1.2.3. Електронна мікрофотографія магнітних наночастинок утворених з екстрактом листя ріжкового дерева як субстрата

1.3. Особливості електронної структури, синтезу та морфології Fe_2O_3

Класичний метод синтезу наночастинок оксидів заліза полягає в осадженні кристалогідратів та гідрооксидів заліза безпосередньо із суміші розчинів хлоридів $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ в лужному середовищі з наступним термічним розкладом, коли морфологія частинок при цьому визначається умовами синтезу та наступної термообробки. [14] Як правило, під час цього синтезу формуються глобулярні частинки розміром 10 - 100 нм, хоча і починають впроваджуватись методи, результатом яких є голкоподібні частинки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, методи розчинення $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в HCl при 100°C . [15] Розроблено методику темплатного синтезу в мікрокраплях води [16], стабілізованих у рідинних емульсіях з використанням поверхнево-активних речовин та гідрофобного агента, де реалізується просторово-обмежене осадження гідратованих оксидів заліза. Головними перевагами даного методу є можливості регулювати склад і середній розмір частинок та отримання монодисперсних матеріалів з невисокими розбіжностями в розмірах. Розмір частинок варіюється від 10 до 70 нм, а морфологію можна змінювати. [17]

Можливим є застосування $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ як гетерогенного каталізатора, у фотокаталітичних пристроях генерації водню. [18] Внаслідок широкої різноплановості використання магнітних наноматеріалів багато енергії спрямовується на дослідження та винайдення нових методів їх отримання з контролем фазового складу та морфології частинок. Залежність намагніченості та магнітної анізотропії від розміру та морфології частинок, їх взаємодії з матрицею та ближнім кластерним оточенням дають можливість винаходити методики цілеспрямованої модифікації фізичних властивостей матеріалу, які

використовують як базис зміни технологічних умов синтезу та постобробки(Рис 1.3.1.). [19]

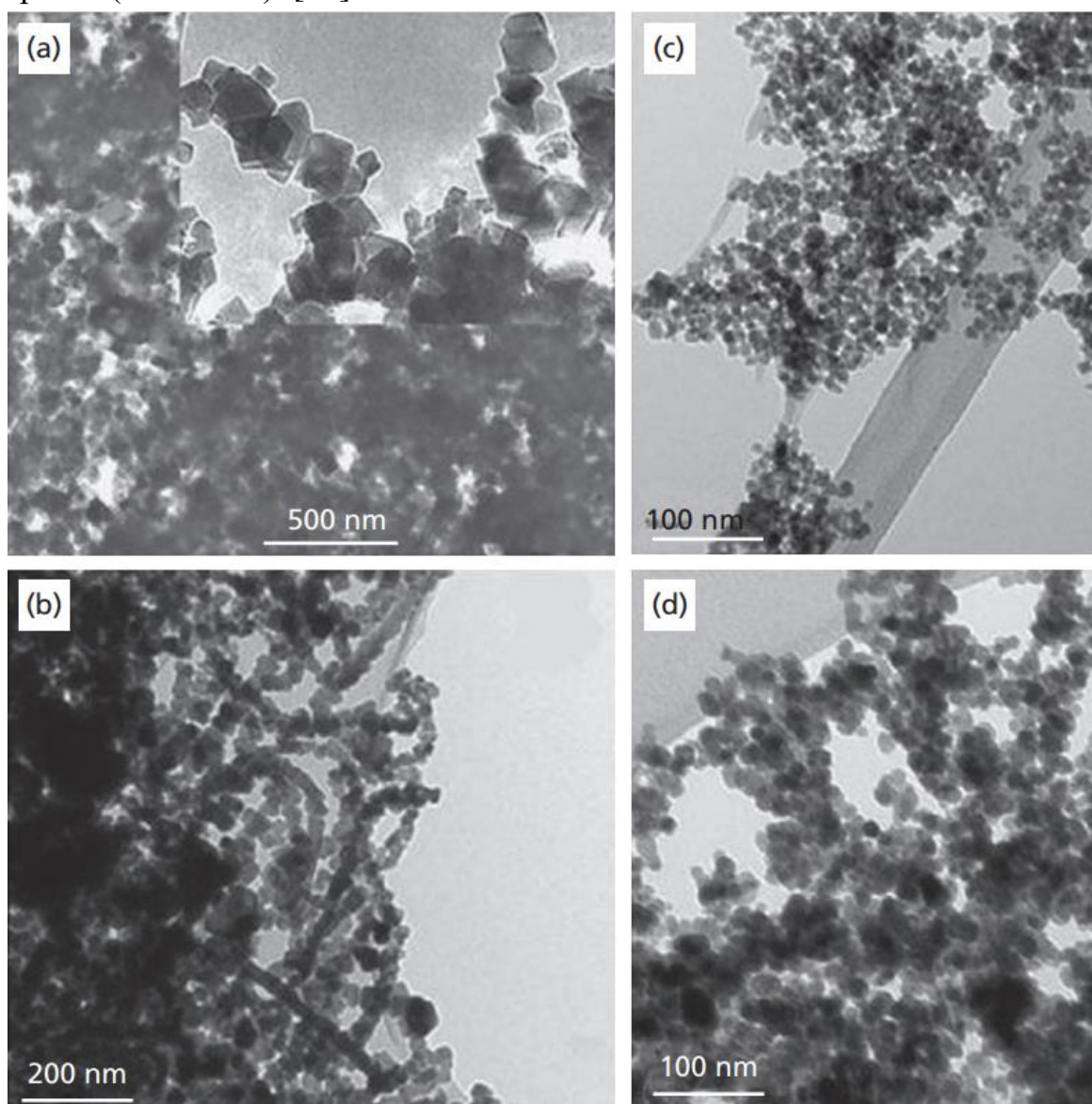


Рис. 1.3.1. Трансмісійна електронна мікрофотографія наночастинок різними методами отримання:

- а) метод Суджимото з використанням реакційного надлишку $[\text{OH}^-]$
- б) метод Суджимото без перемішування і без надлишку $[\text{OH}^-]$ або $[\text{Fe}^{2+}]$;
- с) метод Массарта з наявністю OH^- та NH_4^+
- д) метод Массарта з диспергуючим агентом та без OH^- та NH_4^+

При одержанні $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ водний розчин $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ вводили в розчин моногідрату лимонної кислоти зі швидкістю дозування 0,5 мл/с. [20] Осаджений гідрат цитрату заліза відділяли від дисперсійного середовища й

упродовж семи діб висушували на повітрі при температурі 60 °С. Одержаний аерогель прожарювали при температурах 200, 300, 400 °С впродовж 1 год. При цьому відбувалися реакції деструкції $C_6H_5O_7Fe \cdot 3H_2O$ з утворенням оксидів заліза у вигляді суміші $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ та $\gamma\text{-Fe}_2O_3$, причому виділення вуглекислого газу та водяної пари спричиняло формування пористого матеріалу з розвиненою питомою поверхнею. [21]

1.3 Особливості електронної структури, синтезу та морфології систем Fe_2O_3 - Al_2O_3

Оксиди алюмінія можуть використовуватись як адсорбуючі агенти, каталізатори та їх носії. [22] Кераміка, на основі оксида алюмінія застосовується для ортопедії, травматології, хірургії, стоматології. Комбінуючи оксид алюмінія та оксид заліза можливо отримати керамічні композити, які мають високі синергетичні властивості. [23]

Останнім часом, найбільш широкого розповсюдження набув метод згоряння гліцин-нітратного прекурсору для отримання нанопорошків оксидів під час стадії горіння. (Рис 1.4.1.) [25] Використання цього методу гарантує високу однорідність компонентів на молекулярному рівні, дозволяє контролювати їх стехіометричні властивості, а також дозволяє отримати наноматеріали високої дисперсності при відносно невисоких температурах. [25]

Зразки для дослідження отримуються приготуванням розчинів гліцину і нітратів металів з кристалогідратів $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ і $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Отримані розчини в необхідному співвідношенні містилися в металеву ємність і піддавалися нагріванню до температури кипіння. Після википання води отриманий гелеобразний зразок нагрівався до займання. [25]

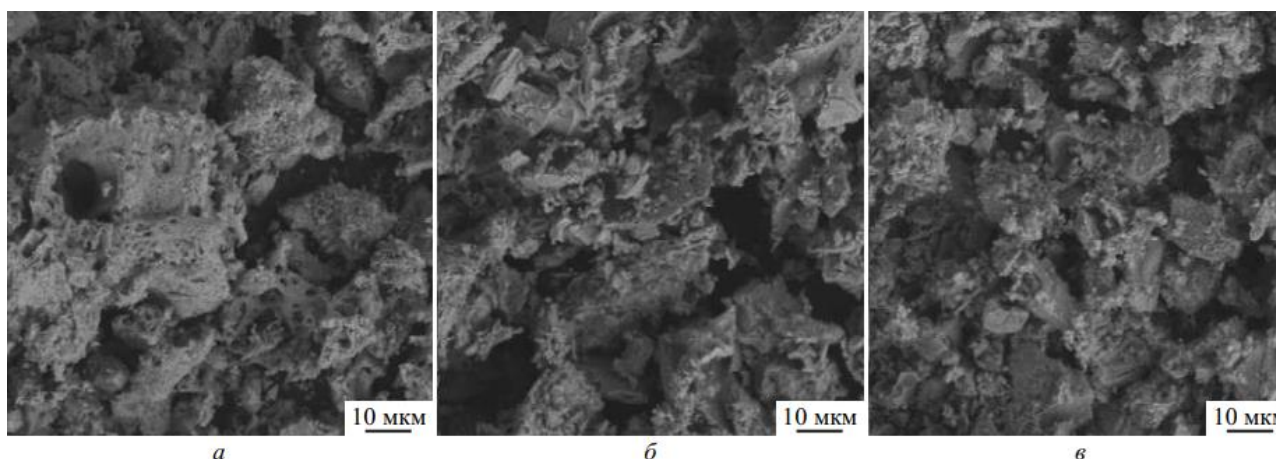


Рис. 1.4.1 Мікрофотографії оксиду алюмінія за допомогою:

а) гліцина; б) лимонної кислоти; в) сахарози.

Процес горіння при цьому протікав в самопідтримується режимі і завершувався, коли повністю закінчувалося паливо. Температура полум'я для подібних систем варіюється між 1100 і 1450 ° С. Відносно зміна температури в зоні протікання процесу горіння паливо-нітратної суміші можна оцінити за допомогою хромель-алюмелеві термопар. Фіксуються в цьому випадку значення температури занижені по відношенню до реальної температури процесу внаслідок інерційності термопар. [26]

Механізм реакції горіння - як правило, розгалужено-ланцюговий, з прогресивним самоприскоренням за рахунок виділень в цих реакціях тепла. Реакція горіння в системі Fe₂O₃ - Al₂O₃ протікає з високим димоутворенням, яке зменшується в міру збільшення частки залізовмісного компонента. За участю залізовмісного компонента ~ 50 мол. % і вище продукти горіння формують масив з дендритною структурою, що ілюструє ланцюговий механізм реакції, а отже, і високу швидкість реакційного фронту.

Висновки до розділу 1

- Огляд літератури, яка стосується нанотехнологію та наноматеріали загалом, показав велику актуальність даної теми серед вченого суспільства.
- Були виявлені основні методи синтезу Fe_2O_3 та Al_2O_3 , їх основні плюси та мінуси.
- Літературний огляд показав, що велику увагу до екологічної проблеми навколишнього середовища та можливостями мінімізації шкідливих викидів внаслідок винайдення нових видів синтезу оксидів заліза.
- Для виявлення наночастинок та міжатомної взаємодії між ними внаслідок УВО та їх консолідації необхідно провести електронно-мікроскопічні дослідження методами СЕМ та ТЕМ, дослідити фазовий склад та структурні параметри і вивчити електронну структуру сумішей до і після ударно-вібраційної обробки.

2. ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДИК СИНТЕЗУ ТА ВИВЧЕННЯ ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІЖЕННЯ, ЇХНЬОЇ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

2.1. Приготування механоактивованих сумішей

Механоактивація (від. англ. mechanical activation) – це використання механічної обробки для активації зв'язків між поверхневими атомами частинок твердих речовин. Використання вібраційного млину є причиною скупчення структурних дефектів, фазових перетворень і призводить до аморфізації кристалів, що змінює хімічну активність суміші. Внаслідок високих локальних тисків в деякій області нанокompозиту з'являється релаксаційним напруженням.

Досліди з механоактиваційною обробкою $50\%Al_2O_3 + 50\%\alpha-Fe_2O_3$ були виконані на механічному вібраційному млині Ardenne, в металевому реакторі діаметром 25 мм та за допомогою металевої сфери 10 мм в діаметрі при коливанні в 50 Гц. Механоактиваційна обробка проводилась протягом 5 хвилин.

2.2. Приготування вихідних сумішей.

Синтез системи $50\%Al_2O_3 + 50\%\alpha-Fe_2O_3$ реалізувався завдяки п'ятихвилинному перемішуванню системи у ступці та трьохсекундному перемішуванню у вібраційному млині Ardenne. Діаметр металевого реактора складав 25 мм, діаметр кульки 10 мм, частота коливань 50 Гц.

2.3. Синтез оксиду алюмінію

Зразки, досліджуваних в даній роботі, пірогенних оксидів алюмінію синтезовано на дослідно-експериментальному заводі Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної Академії Наук України в м. Калуш. Для отримання пірогенного Al_2O_3 були проведені наступні дії: підготовка речовини; процес випаровування та гідроліз AlCl_3 у полум'ї; відділення Al_2O_3 від газоподібних продуктів реакції; очистку продукту від адсорбованого хлористого водню.

2.4. Синтез гематиту

Методом термічного розкладу оксалату заліза (III) – $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, в Інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної Академії Наук України, був синтезований гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Для синтезу був використаний інтервал температур від 350 до 370°C в присутності кисню. Гідратований оксалат заліза термічно розкладався з виділенням кристалізаційної води (ендоефект) та розкладом солі до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (екзотермічний процес). Вихід продукту для даного методу синтезу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ складав приблизно 35%.

2.5. Методи дослідження електронної структури та особливості їх застосування до нанорозмірних оксидів перехідних металів

До цих методів відносять рентгенівську емісійну (РЕС) та фотоелектронну спектроскопію (РФС). РЕС уможливорює дослідження окремо кожної зі смуг зразка, що дозволить нівелювати вплив хімічно не взаємодіючих домішок, що складають цей матеріал, на розподіл валентних електронів. Внаслідок цього, можливо суміщати в єдиній енергетичній шкалі конкретні емісійні смуги та аналізувати вплив кожної з них на розподіл електронів у валентній зоні. Цей метод дозволяє досліджувати і литі, і порошкові нанодисперсні матеріали. Використання РЕС-методу для експериментального дослідження розподілу валентних електронів посідає пріоритетне місце, тому що цей метод дозволяє досліджувати матеріали з високими реагентними властивостями з навколишнім

середовищем (окиснення, обвуглення) та використовувати для цих матеріалів методи обробки поверхні: механічна чистка, травлення, відпал, бомбардування аргонно-електронним та електронним пучком.

2.6. Ультрам'яка рентгенівська емісійна спектроскопія

Найбільше інформативний та повний метод дослідження розподілу електронів у валентній зоні є ультрам'яка рентгенівська спектроскопія (УМРЕС). Завдяки цьому методу, можливо спостерігати енергетичний розподіл валентних електронів в заповненій зоні різних симетрій, які визначаються рентгенівськими серіями та правилами відбору. Спектри отримані шляхом УМРЕС відображають енергетичний розподіл валентних електронів поверхневих і приповерхневих атомів, які знаходяться на одному чи декількох десятках атомних площин у глибині зразка. Завдяки своїй прецизійності та чутливості метод ультрам'якої рентгенівської емісійної спектроскопії є незмінним та незамінним для дослідження нанодисперсних матеріалів. Рентгенівські $FeL\alpha$ -, $AlL\alpha$ -смуги емісії, що зображають енергетичний розподіл заповнених валентних $Fesd$ -, $Alsd$ -станів, були отримані завдяки використанню ультрам'якої рентгенівської емісійної спектроскопії на рентгенівському спектрометрі-монохроматорі РСМ-500, який дає можливість аналізувати спектри в області довжини хвиль від 1 до 55 нм, в якій знаходяться $FeL\alpha$ -, $AlL\alpha$ -спектри емісії.

Струм на аноді, використаний для дослідження $FeL\alpha$ -, $AlL\alpha$ -смуг, підбирався таким, щоб бути валідним для одержання контрастних кривих і таким, щоб внаслідок цього струму, не відбулась деструкція зразка. $AlL\alpha$ -смуга досліджувалась при напрузі в рентгенівській трубці $U_a=4$ кВ та анодному струмі $I_a=2,5$ мА, а $FeL\alpha$ -смуги при напрузі в рентгенівській трубці $U_a=7$ кВ та анодному струмі $I_a=7$ мА. Спектри отримані при безсмаляній відкачці вакууму та виморожуванні парів вуглеводнів азотною пасткою біля аноду. В рентгенівській трубці та об'ємі спектрометра рентгенівський тиск складав 3.75×10^{-8} мм рт. ст. Щоб уникнути термодесорбції кисню і спікання нанодисперсних частинок під

час вимірювань, досліджувані зразки втирали у витравлену та промиту етиловим спиртом грань мідного аноду, який охолоджувався проточною водою до 10-15 °C.

Для розкладання на спектри рентгенівського випромінювання використовувались покриті золотом дифракційні ґратки з періодом 600 nm^{-1} і радіусом кривизни 6 метрів і з фільтруючим дзеркалом, радіус кривизни якого становить 4 м (вимірювання $\text{Fe}L\alpha$ -смуги), а для $\text{Al}L\alpha$ -смуги використовувались ґратка та дзеркало з радіусом кривизни, який дорівнював 2 м. Останнє фільтруюче дзеркало було покрите полістиролом та відсікало хвилі довжиною менше ніж 4,4 нм. Рентгенівські кванти реєструвались за допомогою вторинного електронного помножувача з первинним фотокатодом із напиленого CsJ (KBL1500). Енергетичне положення $\text{Fe}L\alpha$ -смуги в зразках, які були нами досліджені, оцінювалось за допомогою еталону $\text{Cr}L_I$ -лінії чистого металу (у другому та першому порядку відбиття, відповідно). А $\text{Al}L\alpha$ -смуги емісії визначали відносно $\text{Zr}M\xi$ -лінії чистого металу в другому порядку відбиття. Положення даних еталонних ліній встановлювалось теоретичну та бралось з довідникової літератури.

Апаратурне спотворення приладу PCM-500, при дослідженні вказаних вище наноксидів перехідних металів становило $\Delta E \approx 0,2 \text{ eV}$ та $\Delta E \approx 0,3 \text{ eV}$ (при дослідженні $\text{Al}L\alpha$) (апаратурні спотворення оцінювали по енергетичному розширенню $\text{Ti}L_I$ - та $\text{Zr}M\xi$ -ліній чистих металів).

За похибку внаслідок спотворення даних приладом PCM-500 при досліджених вказаних вище нанодисперсних оксидів було прийнято $\Delta E \approx 0,2 \text{ eV}$ та $\Delta E \approx 0,3 \text{ eV}$ (апаратурні спотворення оцінювали по енергетичному розширенню $\text{Ti}L_I$ - та $\text{Zr}M\xi$ -ліній чистих металів).

Обробка отриманих даних проводилася в комп'ютерному програмному забезпеченні Microsoft Excel та OriginPro. Аналіз результатів дослідження, проводився шляхом порівняння отриманих спектрів пронормованих до однієї пікової чи фонові інтенсивності.

Отримані нами емпірично дані оброблялись в комп'ютерному програмному забезпеченні Microsoft Excel та OriginPro. Аналіз результатів

дослідження проводився шляхом порівняння отриманих спектрів пронормованих до однієї пікової чи фонової інтенсивності.

2.7. Растрова електронна мікроскопія

В порівнянні з іншими методами дослідження структури та морфології наноматеріалів растрова або скануюча мікроскопія (SEM) має низку переваг. На відміну від традиційної світлової мікроскопії вона має більшу роздільну здатність та глибину різкості, уможливорює підключення додаткових приладів для аналізу в мікродіапазоні при тривіальності в управлінні цими приладами, має набагато кращу інтерпретаційну можливість отриманих зображень завдяки їх тривимірному поданню. Окрім цього, вимоги до зразків в даного методу, значно нижчі, ніж в інших методах. Якщо порівнювати SEM з зондовою мікроскопією, то перша робить можливим досліджувати значно більші та ширші ділянки поверхні, працювати з сильними рельєфним поверхнями, використовувати прецизійніші збільшення, а також отримувати дані не тільки про поверхню досліджуваного зразка, а й про поверхні «підповерхневих» шарів. Одною із переваг SEM є можливість визначення фазового складу у певних ділянках зразка.

Для оцінки хімічного складу сумішей та дослідження поверхні і морфології використовувався скануючий електронний мікроскоп PEM-106И (SEIMI, Україна). Отримане зображення мало високу роздільну здатність у відбитих (BSE) та вторинних (SE) електронах. Роздільна здатність в режимі високого вакууму становить 4нм. Границі допустимої відносної похибки вимірювання масової частки елементу в діапазоні від ^{12}Mg до ^{92}U у складі масивних зразків, становить не більше:

- $\pm 4\%$ для елементів з діапазоном масової частки більше 10%;
- $\pm 20\%$ для елементів с діапазоном масової частки більше 1% до 10%;
- $\pm 50\%$ для елементів с діапазоном масової частки від 0,1% до 1%.

Для того, щоб більш детально дослідити морфологію та мікроструктуру було зроблено фотографії при збільшеннях x100, x250, x500, x1000 та x2500.

2.8. Особливості застосування методу рентгенофазового аналізу для дослідження структури оксидів перехідних металів.

Електронна мікроскопія, хоч і має очевидні та безсумнівні переваги в порівнянні з іншими методами дослідження, все одно має ряд досить суттєвих недоліків, наприклад, цей метод аналізує досить вузьку зону спеціально підготованого зразка. Як наслідок, при дослідженні структурного впорядкування та кількісного аналізу основним є рентгенофазний аналіз. Для озвучених вище задач, цей метод є більш мультифункціональним та потужним та допоможе нам встановити параметри мікроструктури одночасно з визначенням структурних параметрів.

Рентгенографічне дослідження проведене в монохроматичному Cu K_α - випромінюванні на дифрактометрі ДРОН - УМ1. За монохроматор нами був використаний монокристал графіту встановлений в дифрагованому пучку. Дифрактограми, в свою чергу, були отримані методом крокового сканування в інтервалі кутів 2Θ 10-90°. За крок сканування ми брали 0.05°, час експозиції в точці дорівнював 3-7 с. Для обробки даних дифрактометричного експерименту ми використовували програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових Powder Cell 2.4. Аналіз дифракційних профілів і виділення істинного фізичного розширення піків проводили апроксимуючими методами, а власне методом сплайн. Для розрахунку поділу ефектів розширення дифракційних максимумів пов'язаних з розмірами областей когерентного розсіювання і напругами II роду ми використовували наближення Хола-Вільямса. Кристалічність зразків визначали шляхом нормування інтегральної інтенсивності аморфного гало в досліджуваному зразку на інтенсивність відповідного аморфного гало в повністю аморфному зразку. Для дослідження порошкових нанокompatитів, були зроблені спеціальні кювети без додавання спирту чи інших розчинників, щоб уникнути седиментації нанокompatиту.

Висновки до розділу 2:

- Були проаналізовані методи синтезу вихідних сумішей, оцінені їх позитивні сторони та негативні;
- Завдяки методу ультрам'якої рентгенівської емісійної спектроскопії вдається отримати найбільшу кількість даних по енергетичному розподілу електронів на підрівнях, розподілу валентних електронів поверхневих і при поверхневих атомів, що знаходяться на одному чи двох десятках атомних площин у глибині зразка;
- Виявлено, що метод рентенівської емісії є найбільш валідним для експериментального дослідження розподілу валентних електронів;

3. РОЗПОДІЛ ЕЛЕКТРОНІВ ВАЛЕНТНОЇ ЗОНИ СУМІШІ 50% Al_2O_3 + 50% - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД МАСОВОГО СПІВВІДНОШЕННЯ ВХІДНИХ ПРЕКУРСОРІВ ТА МЕХАНОАКТИВАЦІЇ

3.1. Зміна морфології сумішей після механоактивації

Для правильного розуміння впливу механоактивації на розподіл електронів, необхідно більш детально розглянути вплив ударно-вібраційної обробки на морфологію вихідних прекурсорів та суміші Al_2O_3 та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ у співвідношенні 50+50 мас. %. В попередньому розділі було описано залежність ударно-вібраційної обробки на морфологію структури вихідного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а саме подрібнення кристалітів при механоактивації. Тому для того щоб зрозуміти вплив механоактивації, потрібно ще розглянути дію цього методу на морфологію вихідного Al_2O_3 (Рис. 3.1.1). Рисунок ілюструє, що механоактивація Al_2O_3

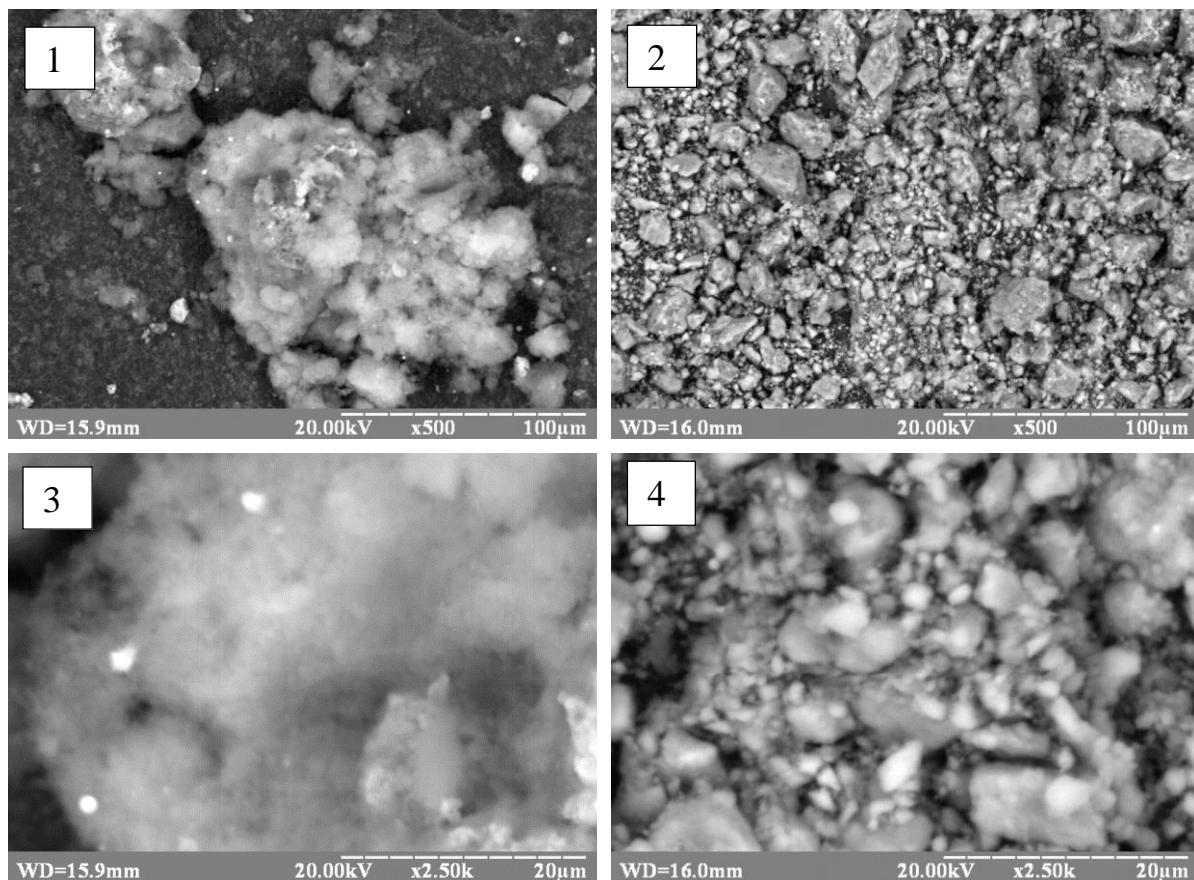


Рис. 3.1.1. СЕМ зображення Al_2O_3 до (1,3) та після (2,4) механоактивації

призводить до подрібнення агломератів, які складаються з нанодисперсних частинок: в простій суміші розмір агломератів становив 10-130 мкм, а після проведення ударно-вібраційної обробки агломерати зменшились у розмірі на порядок (1-30 мкм). Окрім цього, морфологічно механоактиваційний нанопорошок Al_2O_3 є значно щільніший.

З зображення нанокompозиту видно, що наночастинки оксидів рівномірно розподіляються по всьому об'єму суміші не утворюючи якоїсь певної структури, а густина розподілу варіюється в залежності від масового співвідношення компонентів. Однак в механоактивованій суміші утворені агломерати мають більш явно виражену структуру (Рис. 3.1.3) з розмірами 20-60 мкм. При цьому, як було сказано вище, агломерати $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ дробляться до розмірів менших 1 мкм, і відбувається рівномірне розподілення цих частинок по всьому об'єкту суміші (Рис. 3.1.2). Наночастинки оксиду заліза внаслідок ударно-вібраційної обробки механічно вкраплюються в агломерати оксиду алюмінію.

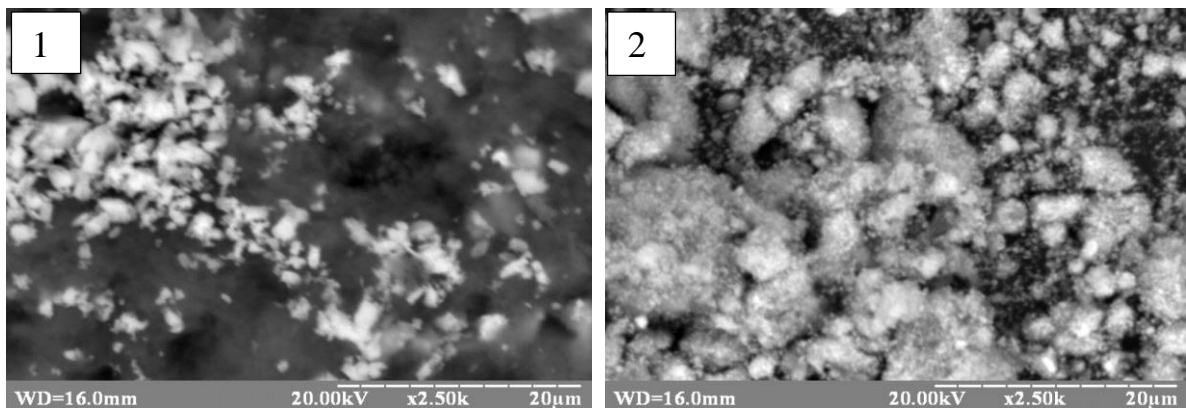


Рис. 3.1.2. СЕМ зображення нанокompозитів $0,5 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{Al}_2\text{O}_3$, до (1) та після (2) механоактивації x2500.

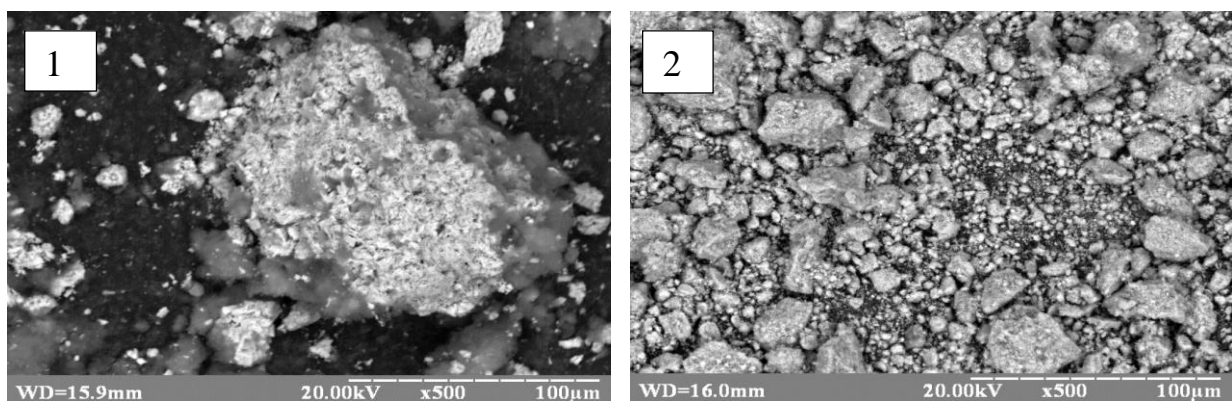


Рис. 6.1.3. СЕМ зображення нанокompозиту $0,5 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{Al}_2\text{O}_3$ до (1) та після (2) механоактивації; x500

Завдяки аналізу даних хімічного складу 50% Al_2O_3 + 50% Fe_2O_3 до механоактиваційної обробки та після неї видно, що в вихідній суміші світліші зерна відповідають Fe_2O_3 , а темніші напівпрозорі Al_2O_3 (Табл. 3.1.1). В той же час в механоактивованих частинках одночасно присутні залізо і алюміній хоча їх співвідношення відрізняється у різних точках. Це свідчить про те, що після механоактивації утворені зерна складаються із оксидів заліза та алюмінію.

Табл.3.1.1 Точковий хімічний склад суміші 50% Al_2O_3 +50% Fe_2O_3 до та після механоактивації

Суміш	Точка	Fe, %	Al, %
0,5 Al_2O_3 +0,5 Fe_2O_3	1	3,7	96,3
	2	98,8	1,2
	3	30,5	69,5
0,5 Al_2O_3 +0,5 Fe_2O_3 МХА	1	86,8	13,2
	2	25,8	74,2
	3	44,2	55,8

3.2. Дослідження структури нанокompозитів за допомогою РФА

Для аналізу структурних характеристик вихідного Al_2O_3 та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ потрібно дослідити вплив ударно-вібраційного методу обробки на їх структуру. Під час аналізу рентгенограми вихідного та механоактивованого $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Табл. 3.2.1), встановлено, що фазовий склад обох зразків складається повністю з альфа фази Fe_2O_3 (Табл. 3.2.1), але область когерентного механоактивованому зразку вихідного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ зменшилась на 2 нм, що лежить в межах похибки (Рис. 3.2.1.).

Табл. 3.2.1. Фазовий склад, розміри ОКР (D) та зміна ОКР (ΔD) в зразках $50\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 50\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ в залежності від масового співвідношення вхідних прекурсорів

Зразок	Фазовий склад, мас. %	D, нм	ΔD , нм
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - 100	α - 92	α -2
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ MXA	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - 100	α - 90	
Al_2O_3	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ - 78.8	θ - 35	θ +10 δ +12
	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ - 21.2	δ - 47	
Al_2O_3 MXA	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ - 82.9	θ - 45	
	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ - 17.1	δ - 59	
Al50/Fe50 MC	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - 52.2	α - 85	α +12 θ +12
	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ - 35.6	θ - 33	
	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ - 12.2	-	
Al50/Fe50 MXA	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - 50.3	α - 97	
	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ - 39.5	θ - 45	
	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ - 10.2	-	
Похибка	$\pm 5\%$	$\pm 3\text{-}8_{\text{нм}}$	$\pm 3\text{-}8_{\text{нм}}$

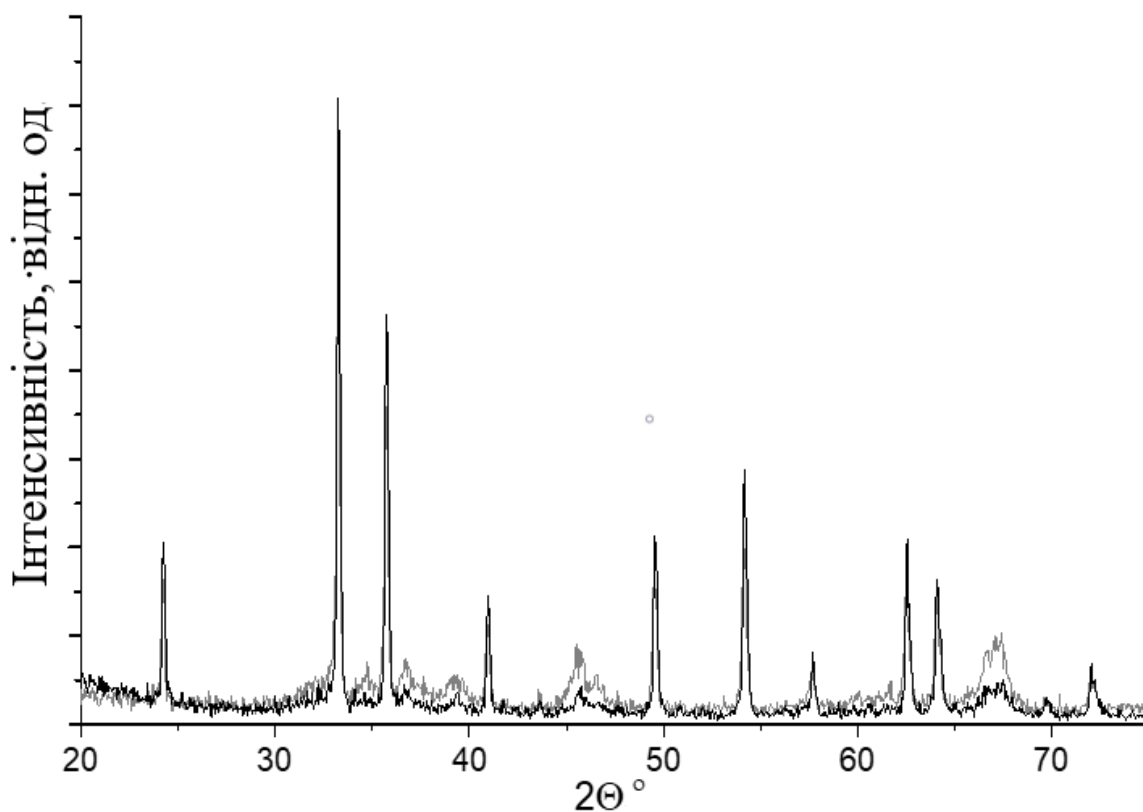


Рис. 3.2.1. Рентгенівська дифракційна картина вихідних (сіра лінія) та механоактивованих (чорна лінія) сумішей: $50\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 50\% \text{Fe}_2\text{O}_3$

Аналіз рентгєнівської дифрактограми вихідного Al_2O_3 виявив, що фазовий склад вихідної суміші складає 78,8% Θ фази та 21,2% Θ фази Al_2O_3 . Однак склад механоактивованого зразку змінився до 82,9% та 17,1% відповідно, що свідчить про зменшення вмісту δ фази на величину 4,1% та збільшення на таку ж величину Θ фази оксиду алюмінію. Також механоактивація призводить до збільшення ОКР Θ та δ фази Al_2O_3 на величину 10 та 12 нм. (Табл. 3.2.2.) Параметри ґратки після механоактивації знаходяться в межах похибки.

Табл. 3.2.2 Параметри ґратки (a , b , c , β) вихідної та механоактивованої сумішей 50% Al_2O_3 + 50% Fe_2O_3 : сум - вихідна суміш; мха – механоактивована суміш; Δ – зміна параметра ґратки.

Варіанти сумішей		Параметри ґратки, нм							
		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, нм		$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, нм		$\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, нм			
		a	c	a	c	a	b	c	$\beta,^\circ$
Fe_2O_3	сум	0.5033	1.3745	-	-	-	-	-	-
	мха	0.5035	1.3750	-	-	-	-	-	-
	Δ	0.0002	0.0005	-	-	-	-	-	-
Al_2O_3	сум	-	-	0.5634	2.3482	1.1839	0.2925	0.5626	103.79
	мха	-	-	0.5632	2.3473	1.1835	0.2921	0.5620	103.60
	Δ	-	-	-0.0002	-0.0009	-0.0004	-0.0004	-0.0006	-0.19
0,5 Al_2O_3 + 0,5 Fe_2O_3	сум	0,5036	1.3755	0,5631	2.3487	1.1823	0.2928	0,5633	103.32
	мха	0,5034	1.3748	0,5625	2.3476	1.1835	0.2924	0,5627	103.21
	Δ	-0.0002	-0.0003	-0.0006	-0.0011	0.0012	-0.0004	-0.0005	-0.11
Похибка		0.0005-0.001 нм							0,7°

3.3. Особливості розподілу валентних електронів в суміші $\text{Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ до і після механоактивації

При проведенні дослідження енергетичного перерозподілу валентних електронів за $\text{OK}\alpha$ - та $\text{AlL}\alpha$ -спектрами кристалічного Al_2O_3 електричний перерозподіл був ідентифікований на основі порівняння $\text{AlL}\alpha$ - та $\text{OK}\alpha$ -смуг з теоретичними даними щільностей Alsd - та Op - електронних станів. Також було

досліджено, що підсмуги в низькоенергетичній області $OK\alpha$ - і $AlL\alpha$ - спектрів відображають ковалентно зв'язуючі $Als+O2p$ стани, а високоенергетичні піки піки $OK\alpha$ -смуг відображають незв'язуючі стани, що насичені електронами Al. Так як присутність в високоенергетичній області Als -електронів мізерна, то очевидно, що другий максимум $AlL\alpha$ - смуги свідчить про незадіяні в зв'язку $Als d$ -електрони. В області мінімуму $AlL\alpha$ -смуги та в низькоенергетичній області спостерігається три чіткі підсмуги, які відображають $Op\pi$ -стани, про що свідчать розрахунки лінійної комбінації атомних орбіталей Al_2O_3 . (Рис. 3.3.1., Рис 3.3.2.)

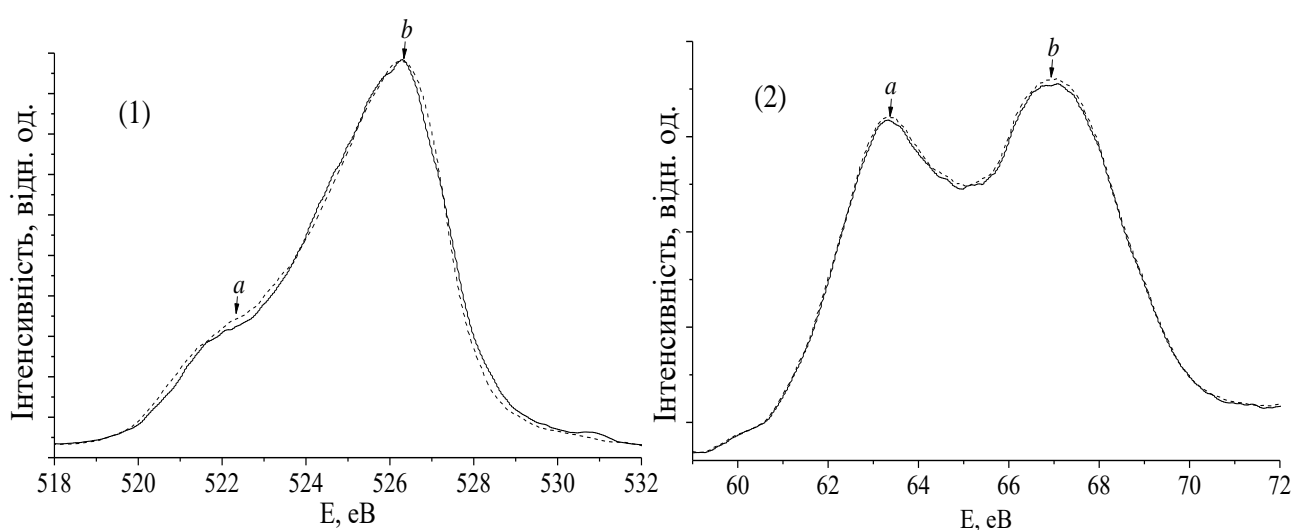


Рис. 3.3.1. Порівняння $OK\alpha$ -(1) та $AlL\alpha$ -спектрів (2) отриманих від вихідного та механоактивованого Al_2O_3 . Пунктирна лінія – вихідний Al_2O_3 , суцільна лінія – механоактивований Al_2O_3 .

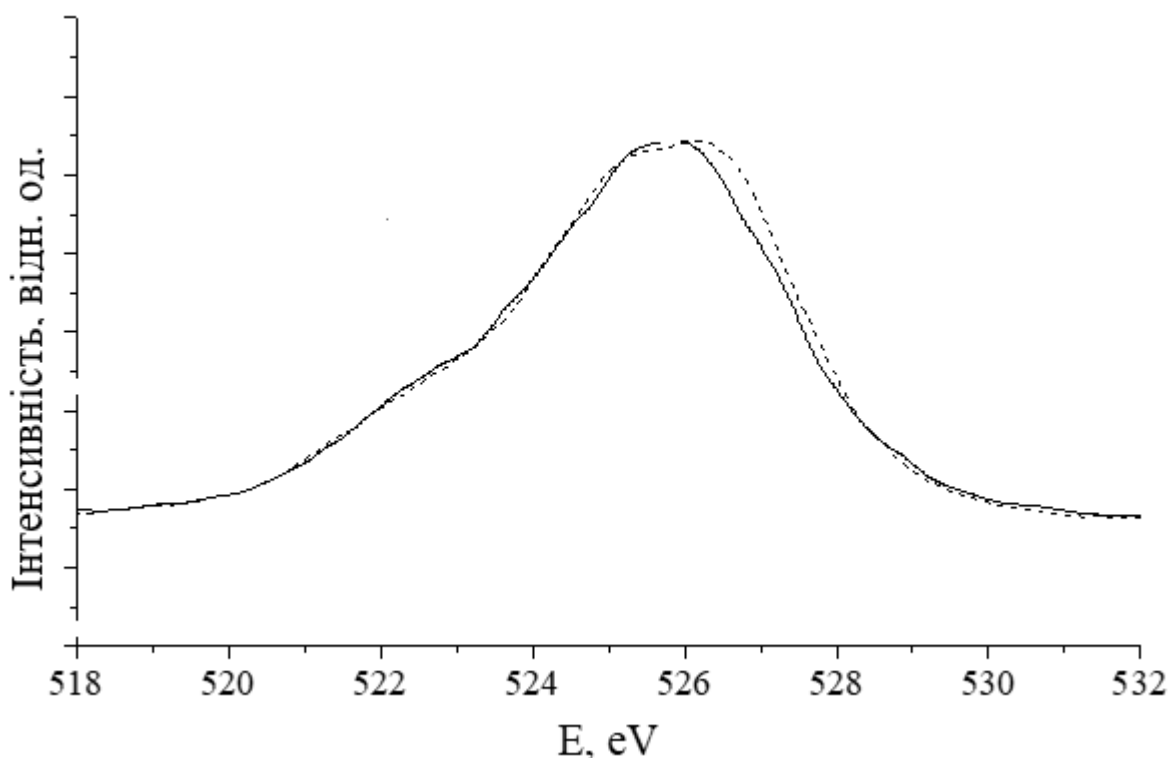


Рис. 3.3.2. Зміщення контурів $OK\alpha$ - смуг внаслідок механоактивації суміші: $50\% Al_2O_3 + 50\% Fe_2O_3$, штрихована лінія $OK\alpha$ -смуга суміші, чорна $OK\alpha$ -смуга механоактивованої суміші.

З порівняння $FeL\alpha$ - та $OK\alpha$ -смуг видно, що їх форма досить подібна за виключенням низько енергетичної області де проявляється під смуга “ a ” в $FeL\alpha$ -смузі[38], яка відображає високу щільність $Fe3d$ -станів, що в тричі більша ніж щільність Op -станів і відділена від високоенергетичної області глибоким мінімумом. Оскільки форма кривих, що відображають щільності станів Op і $Fe3d$ -станів надзвичайно подібні, то ці стани дуже гібридизовані. Не зважаючи на те, що вклад $Fe3d$ -станів у високоенергетичній області у двічі менший – це свідчить про великий ступінь ковалентності $Fe-O$ зв’язків.

Енергетичні області, в яких зосереджені Op - та $Fesd$ -валентні електрони були визначені шляхом суміщення в єдиній енергетичній шкалі $OK\alpha$ - та $FeL\alpha$ -спектрів [38], а також з теоретичних розрахунків парціальних щільностей станів. З цих даних видно, що $OK\alpha$ -смуга відображає в основному $O2p$ -стани кисню, які сильно гібридизовані з $Fe3d$ -орбіталями, при цьому $OK\alpha$ -смуги знаходяться в тих

енергетичних діапазонах, що і в особливості Ван-Хова в щільностях Op - та $Fe3d$ -станів. Порівнюючи $FeL\alpha$ - та $OK\alpha$ -смути видно, що їх форма досить схожа, окрім енергетичної області з підсмугою “ a ” в $FeL\alpha$ -смузі, яка характеризує високу щільність $Fe3d$ -станів, що втричі більша ніж щільність Op -станів і розділена з високоенергетичною областю глибоким мінімумом.

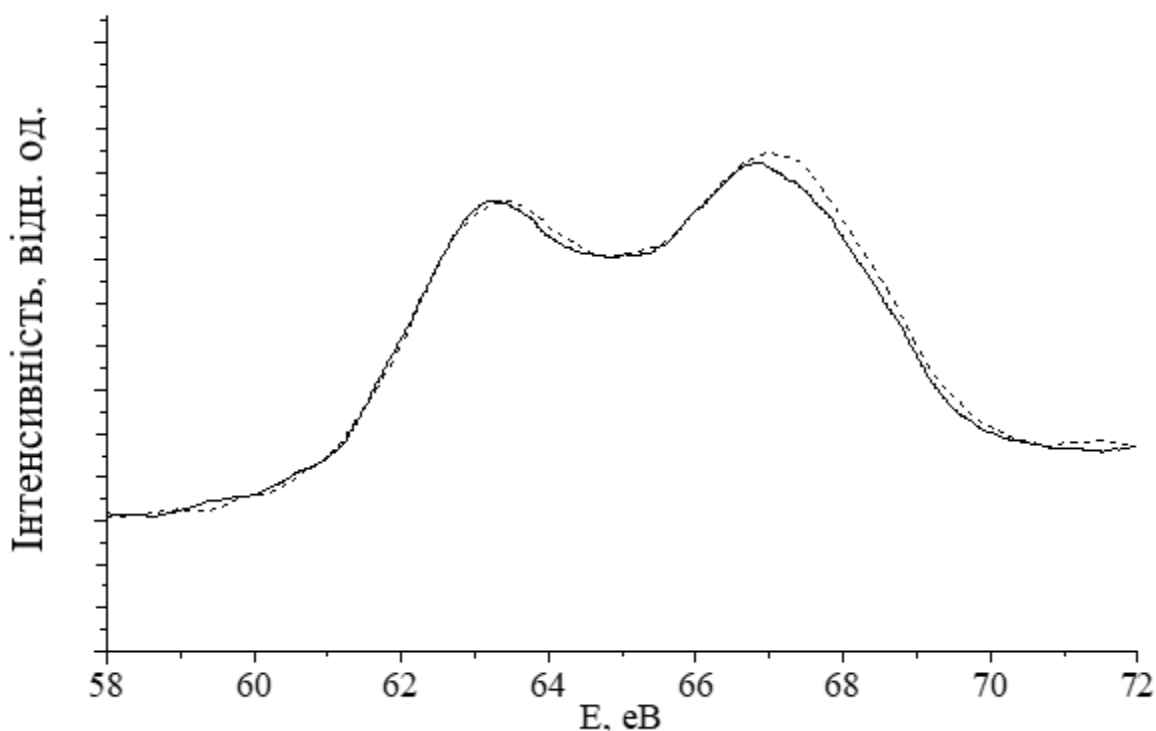


Рис. 3.3.3. Контури $AlL\alpha$ - смуг сумішей: В – 50% Al_2O_3 + 50% Fe_2O_3 , штрихована лінія $AlL\alpha$ - смуга суміші, чорна $AlL\alpha$ – смуга механоактивованої суміші

$OK\alpha$ - та $AlL\alpha$ -смути до та після механоактиваційної обробки Al_2O_3 майже не мають між собою відмінностей у формі та енергетичному положенні, а наявні відмінності лежать в множині похибок експерименту. Схожі результати дає порівняння $K\alpha$ - та $FeL\alpha$ -смути до і після механоактивації, відмінність лиш в тому, що відбувається незначне звуження, що є наслідком часткової дегібридизації Fed + Op -станів внаслідок розриву іонно-ковалентних зв'язків під час подрібнення.

Тому розглянемо порівняння $AlL\alpha$ -смути до і після механоактивації (Рис. 3.3.2) Порівняємо $AlL\alpha$ -смути до та після механоактивації. З цього порівняння видно, що високоенергетичний контур $AlL\alpha$ -смути в механоактивованих сумішах зміщений в довгохвильовий бік на 0,2-0,3 еВ відносно такого контуру в вихідній

суміші. При цьому знижується інтенсивність високоенергетичного піку $AlLa$ -смуги. Це свідчить також про зниження заселеності $Alsd$ -гібридних станів[38]. Таке зниження Op - та $Alsd$ - електронних станів найімовірніше є наслідком розриву зв'язків внаслідок вколювання дрібніших та твердіших наночастинок Al_2O_3 в крупніші наночастинок α - Fe_2O_3 , під високими локальними тисками в процесі ударно-вібраційної обробки.

Висновки до розділу 3:

1. Завдяки хімічному аналізу встановлено, що хімічний склад суміші $50\%Al_2O_3 + 50\%Fe_2O_3$ після механоактиваційної обробки не змінюється та свідчить про те, що зерна утворені після механоактивації складаються з зерен оксидів заліза та алюмінію.
2. Внаслідок механоактивації параметри ґратки залишаються майже незмінними та знаходяться в межах похибки експерименту.
3. Механоактивація суміші супроводжується збільшенням розмірів кристалітів α - Fe_2O_3 . При усталенні в суміші 50% вмісту оксиду алюмінію спостерігається ще більше інтенсивний зріст ОКР α - Fe_2O_3 та Al_2O_3 приблизно на 11-12 нм.
4. Після проведення аналізу рентгенівських дифрактограм суміші $50\%Al_2O_3+50\%Fe_2O_3$ не було виявлено міжатомної взаємодії між кристалічними частинками.

4. ОРГАНІЗАЦІЙНО – ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА

4.1. Актуальність теми дослідження

Інтенсифікація появи нових проблем в різних галузях соціального життя та науки спонукає людство шукати нові альтернативи рішенням цих проблем. Нанотехнології є яскравим прикладом універсального вирішення багатьох проблем. Варіативність їх застосування включає в себе такі галузі як медицина (доставлення частинок-«ідентифікаторів» в зони зараження хворобами), інформативних технологій (розробка процесорів наступних поколінь за рахунок використання супермагнетиків), енергетиці (винайдення нових матеріалів для винайдення анодів в літій-іонних батареях) та інше. Конкретно дане дослідження опрацьовує 50% α -Fe₂O₃ + 50 % Al₂O₃ в ролі анодів для батарей.

Важливим фактором цієї роботи було дослідити залежність електронної структури як від складу нанокompозитів, так і від способу їх отримання. Дослідження суміші 50% α -Fe₂O₃ + 50 % Al₂O₃ виявили подрібнення наночастинок α -Fe₂O₃, що супроводжується зменшенням ОКР сумішей. Встановлено, що при високих локальних тисках відбувається перерозподіл високоенергетичних Al-sd-електронів в не зв'язані p-стани кисню, що може свідчити про утворення міжатомної взаємодії між наночастинками Al₂O₃ та α -Fe₂O₃.

Тому, важливо вивчити енергетичний перерозподіл валентних електронів і зарядового стану атомів внаслідок механоактивації суміші оксидів алюмінію, який володіє кристало-структурними каналами, що сприяють сорбції молекул.

4.2. Мета та завдання науково-дослідницької роботи

Мета роботи: вивчити вплив механоактиваційної обробки на структурно-морфологічні особливості та електронну структуру нанокompозиту 50% α -Fe₂O₃ + 50 % Al₂O₃.

Завданням даної роботи було:

1. Опрацювання фахових публікацій з даного напрямку;
2. Розробка методики дослідження;
3. Дослідити зміну структурно-морфологічних особливостей, розподілу валентних електронів та електрохімічних властивостей внаслідок механоактивації суміші 50% α -Fe₂O₃ + 50 % Al₂O₃;
4. Формулювання висновків по роботі та надання відповідних рекомендацій.

4.3 Розрахунок планової собівартості проведення дослідження

Робота виконувалася на кафедрі Металознавства та термічної обробки КПІ ім. Ігоря Сікорського. Планова кошторисна вартість НДР визначається за такими статтями витрат:

- заробітна плата науково - виробничого персоналу;
- єдиний соціальний внесок;
- вартість матеріалів, необхідних для виконання НДР;
- вартість спеціального обладнання для проведення експерименту;
- службові відрядження;
- інші прямі невраховані витрати;
- накладні витрати;

4.3.1 Витрати на оплату праці

Виконання цієї роботи зумовлює розпис усіх витрат на заробітну плату працівників всіх категорій, які були зайняті при виконанні науково-дослідницької роботи.

Підрахунок заробітної платні реалізується завдяки використанню основних даних по трудомісткості, проводиться в людино-днях, що представлено в таблиці 4.1.

Табл. 4.1 - Трудомісткість етапів виконання науково-дослідницької роботи

Етапи НДР	Трудомісткість, людино-дні			
	Старший науковий співробітник	Молодший науковий співробітник	Інженер-дослідник	Лаборант
Підготовчий	6	3	5	-
Проведення експерименту	15	7	35	34
Написання записки	7	-	5	-
Оформлення роботи, захист	5	-	5	-
Разом	33	10	50	34

Поденна зарплатня визначається як відношення місячного окладу до умовного середнього місяця (21,2 дні).

Перемножуючи середньоденну заробітну плату за кожною категорією

виконавців на відповідну планову трудомісткість робіт, розраховується плановий фонд заробітної плати всіх виконавців. Результати розрахунку фонду заробітної плати з теми зведено у таблиці 4.2.

Табл. 4.2 - Розрахунок фонду заробітної плати виконавців теми

Посада	Трудомісткість, людино-днів.	Місячний оклад, грн	Денна заробітна плата, грн	Сумарна заробітна плата, грн
Старший науковий співробітник	33	12828,00	605,09	19 967,97
Молодший науковий співробітник	10	9832,00	463,77	4 637,7
Інженер- дослідник	50	4775,00	225,24	11 262
Лаборант	34	4773,00	225,14	7654,81
Разом				43 522,48

4.3.2 Визначення розміру єдиного соціального внеску

Згідно з діючим законодавством єдиний соціальний внесок складає 22 % від заробітної плати.

$$B_C = 0,22 \cdot 43\,522,48 = 9\,574,95 \text{ грн.}$$

4.3.3 Матеріали необхідні для проведення досліджень

В даній роботі проводяться дослідження суміші $0,5\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Матеріали оцінюють за діючими оптовими цінами. Кількість основних і допоміжних матеріалів, які витрачаються на виконання НДР, вартість матеріалів та витрати на них приведені у табл. 4.3.

Табл. 4.3 - Вартість матеріалів і напівфабрикатів, необхідних для виконання НДР

Назва матеріалу	Одиниця виміру	Кількість	Ціна за одиницю, грн	Сума, грн
Рідкий азот	кг	18	250	4 500
Мідні пластини (М1)	г	6	0.115	0.70
Нанопорошок Al_2O_3	кг	0.2	6 500	1300
Нанопорошок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	кг	0.2	2 800	560
Разом	-	-	-	6 360.70

Сумарна кількість витрат на матеріали становить 6 360.70 грн.

4.3.4 Витрати на спеціальне обладнання та прилади

При виконанні НДР усі роботи проводилися з використанням лише наявного обладнання в лабораторіях КПІ ім. Ігоря Сікорського.

4.3.5 Витрати на службові відрядження

Згідно плану НДР, не передбачаються службові відрядження, тому за даною статтею витрати не передбачаються.

4.3.6 Інші прямі невраховані витрати по темі

Інші прямі невраховані витрати плануються у розмірі 10 % від врахованих.

$$C_{\text{інші}} = 0,1 \cdot (43\,522,48 + 9\,574,95 + 6\,360,70) = 5\,945,81 \text{ грн.}$$

4.3.7 Накладні витрати

До накладних витрат відносяться витрати на заробітну плату адміністративно-управлінського, господарчого та допоміжного персоналу (разом з єдиним соціальним внеском), витрати на допоміжні виробництва, витрати на утримання та експлуатацію виробничих площ, наукових приладів та установок, витрати на охорону праці, техніку безпеки та екологію, фінансування підготовки кадрів, воєнізованої охорони і деякі інші.

Норматив відрахувань на накладні витрати для НТУУ "КПІ" встановлений в розмірі 20 % планової сумарної вартості виконання НДР. Розраховуємо величину накладних витрат наступним чином:

$$H_B = 0,2 \cdot (43\,522,48 + 9\,574,95 + 6\,360,70 + 5\,945,81) = 13\,080,7 \text{ грн.}$$

4.3.8 Визначення планової кошторисної вартості теми

Планова кошторисна вартість НДР визначається як сума витрат за окремими статтями калькуляції. Результати визначення вартості наведені у таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Планова калькуляція кошторисної вартості НДР

Назва статей	Умова призначення	Сума, грн.	Сума, %	Обґрунтування
Заробітна плата виконавців теми	ЗП	43 522,48	55,45	За розрахунком
Єдиний соціальний внесок	Вс	9 574,95	12,21	22% від ЗП
Вартість основних матеріалів	Вм	6 360.70	8,1	За розрахунком
Вартість спец. обладнання	Воб	-	-	Не планується
Витрати на послуги сторонніх організацій	Всо	-	-	Не планується
Інші прямі витрати	Ів	5 945,81	7,57	10 % від суми врахованих витрати
Накладні витрати	Нв	13 080,70	16,67	20% від суми всіх прямих витрат
Разом	Вндр	78 484,64	100	Сума всіх попередніх

Згідно з таблицею 4.4 загальна планова кошторисна вартість НДР складає:

$V_{\text{НДР}} = 78\,484,64 \text{ грн.}$

4.4 Економічна ефективність НДР

Дослідження, що проводяться в даній роботі, мають пошуковий та теоретичний характер. Відповідно з цим прямий розрахунок очікуваного річного економічного ефекту надзвичайно складний, оскільки відсутні повні дані відносно сфери використання результатів роботи, а також вихідні дані для розрахунку одночасних та поточних витрат. У такому випадку слід використовувати бальну систему оцінки економічної ефективності за наступними показниками :

- важливість розробки;
- можливість використання результатів;
- теоретичне значення та рівень новизни дослідження;
- складність виконання теми.

Частку сумарного річного економічного ефекту, що утвориться за кожною з перелічених шкал, позначають умовно відповідним номеру шкали коефіцієнтом (K_1 , K_2 , K_3 , K_4). Наведемо докладніше систему оцінки за кожною шкалою. Першою розглянемо шкалу важливості розробки.

Коефіцієнт K_1 може приймати наступні значення:

- ініціативна робота, яка не входить до складу комплексної програми та не є завданням директивних органів – 1 бал;
- робота виконується за угодою про науково-технічне співробітництво – 3 бали;
- робота являє собою частину відомчої програми – 5 балів;
- робота являє собою частину комплексної міжвідомчої програми з елементами впровадження результатів – 7 балів;
- робота є частиною міжнародної комплексної програми – 8 балів.

Коефіцієнт K_2 може приймати такі значення:

- результати розробки можна використати тільки в даному підрозділі – 1 бал;
- результати розробки можуть бути використані тільки однією організацією – 3 бали;

- результати розробки можуть бути використані багатьма організаціями – 5 балів.

- результатами розробки можуть користуватися споживачі в межах однієї галузі – 8 балів;

- результатами розробки можуть користуватися споживачі в різних галузях – 10 балів.

Коефіцієнт K_3 може приймати такі значення:

- робота являє собою аналіз, узагальнення або класифікацію відомої інформації, подібні результати раніше були відомі в досліджуваній галузі – 2 бали;

- під час виконання роботи отримана нова інформація, яка доповнює уявлення про сутність досліджуваних процесів – 3 бали;

- внаслідок виконання роботи отримана нова інформація, яка частково змінює уявлення про природу досліджуваних процесів – 5 балів;

- внаслідок виконання НДР створені нові теорії, методики або що-небудь подібне – 6 балів;

- отримана інформація формує принципово нові уявлення, які не були відомі раніше – 8 балів.

Коефіцієнт K_4 може приймати такі значення:

- роботу виконує один підрозділ, витрати до 10 000 гривень - 1 бал;

- роботу виконує один підрозділ, витрати від 10 000 до 50 000 гривень - 3 бали;

- роботу виконує один підрозділ, витрати від 50 000 до 100 000 гривень - 5 балів;

- робота виконується багатьма підрозділами, витрати від 100 000 до 200 000 гривень - 7 балів;

- робота виконується багатьма організаціями, витрати більше 200 000 гривень - 9 балів.

Табл. 4.5 – Бальна оцінка ефективності НДР

Показники оцінки ефективності НДР	Умовне позначення показника	Характеристика даної розробки	Кількість балів
1. Важливість розробки	K ₁	Робота ініціативна, не є завданням будь-яких директивних органів або частиною комплексної програми	3
2. Можливість використання результатів розробки	K ₂	Результати розробки можуть бути використані багатьма організаціями	8
3. Теоретична значимість та рівень новизни розробки	K ₃	Отримання нової інформації, яка доповнює уявлення про сутність досліджуваних процесів та була невідома раніше	5

4.Складність проведення дослідження	K ₄	роботу виконує один підрозділ, витрати від 50 000 до 100 000 гривень	5
-------------------------------------	----------------	--	---

Бальна оцінка економічної ефективності даної науково-дослідної роботи згідно табл. 4.5 становить:

$$Б = 3 \cdot 8 \cdot 5 \cdot 5 = 200$$

Умовний річний економічний ефект науково-дослідної роботи визначається :

$$E_{\text{НДР}} = 500 \cdot Б - E_{\text{Н}} \cdot B_{\text{НДР}}$$

- де 500 - умовна вартість одного балу, грн.;

$E_{\text{Н}}$ – нормативний коефіцієнт економічної ефективності ($E_{\text{Н}} = 0,1 \div 0,4$, для нашого розрахунку обираємо $E_{\text{Н}} = 0,25$);

$B_{\text{НДР}}$ – витрати на виконання НДР (планова річна кошторисна вартість виконання НДР, для нашого розрахунку $B_{\text{НДР}} = 78\,484,64$ грн.).

Таким чином, умовний економічний ефект становить:

$$E_{\text{НДР}} = 500 \cdot 600 - 0,25 \cdot 78\,484,64 = 280\,378,84 \text{ грн.}$$

Економічна ефективність НДР визначається коефіцієнтом ефективності E , він характеризує частку загального ефекту від розробки на умовну одиницю витрат і розраховується по формулі:

$$E = E_{\text{НДР}} / B_{\text{НДР}},$$

$$E = 280\,378,84 / 78\,484,64 = 3,57.$$

Висновки до розділу 4:

Отримана розрахункова величина коефіцієнта економічної ефективності НДР ($E = 3,57$) свідчить про доцільність виконання цієї роботи.

5 ОХОРОНА ПРАЦІ

5.1 Мета розділу

Метою розділу є аналіз шкідливих та небезпечних факторів та умов, за яких можливе ураження або травмування організму в процесі дослідження нанокompозитів, які були отримані за допомогою ударно-вібраційної обробки, а також розробка заходів, спрямованих на усунення цих факторів та вивчення безпеки у надзвичайних ситуаціях.

5.2 Правові та організаційні основи охорони праці

Законодавство України про охорону праці — це система взаємозв'язаних законів та інших нормативно-правових актів, що регулюють відносини у сфері реалізації державної політики щодо соціального захисту її громадян в процесі трудової діяльності. Воно складається з Закону України «Про охорону праці», Кодексу законів про працю України, Закону України «Про загальнообов'язкове державне соціальне страхування від нещасного випадку на виробництві та професійного захворювання, які спричинили втрату працездатності» та прийнятих відповідно до них нормативно-правових актів.

Відповідно до статті 13 Закону України «Про охорону праці» роботодавець зобов'язаний створити на робочому місці в кожному структурному підрозділі умови праці відповідно до нормативно-правових актів, а також забезпечити додержання вимог законодавства щодо прав працівників у галузі охорони праці [31]. З цією метою роботодавець забезпечує функціонування системи управління охороною праці і несе безпосередню відповідальність за порушення зазначених вимог.

Згідно з статтею 14 Закону України «Про охорону праці» працівник зобов'язаний: дбати про особисту безпеку і здоров'я, а також про безпеку і здоров'я оточуючих людей в процесі виконання будь-яких робіт чи під час

перебування на території підприємства; знати і виконувати вимоги нормативно-правових актів з охорони праці, правила поводження з устаткуванням та засобами виробництва, користуватися засобами колективного та індивідуального захисту; проходити у встановленому законодавством порядку попередні та періодичні медичні огляди. Працівник несе безпосередню відповідальність за порушення зазначених вимог.

Відповідно до статті 15 Закону України «Про охорону праці» на підприємстві з кількістю працюючих 50 і більше осіб роботодавець створює службу охорони праці відповідно до типового положення, що затверджується центральним органом виконавчої влади з питань нагляду за охороною праці.

Припис спеціаліста з охорони праці може скасувати лише роботодавець. Ліквідація служби охорони праці допускається тільки у разі ліквідації підприємства чи припинення використання найманої праці фізичною особою [31].

Забезпечення дотримання вимог законодавства щодо прав працівників у галузі охорони праці в Інституті проблем матеріалознавства ім.Францевича є директор інституту Скороход В.В. Відділ з ОП очолює зав.відділу Хижун О.Ю. Порушники умов ОП несуть відповідальність згідно з законом України "Про охорону праці". Завідувачем лабораторії дослідження структури тонких наноматеріалів є Хижун О.Ю.

Всі працівники при прийомі на роботу і в процесі роботи в ІПМ ім.Францевича проходять інструктаж з охорони праці, надання першої медичної допомоги потерпілим від нещасних випадків, правил поведінки при виникненні аварій відповідно до типового положення про навчання з питань охорони праці, затвердженого наказом Комітету з нагляду за охороною праці України від 17 лютого 1999 року №27.

5.3 Аналіз параметрів приміщення

Дослідження проводилось в ІПМ ім. Францевича в лабораторії дослідження структури тонких наноматеріалів. Схематичне зображення лабораторії, а також розташування всіх елементів представлено на рис. 5.1.

Було проведено вимірювання параметрів приміщення лабораторії та розрахунки площі і об'єму, що припадають на одну особу. Розрахунки наведені в табл. 5.1. Згідно зі СНиП 2.09.04-87 [32] норма площі на одну особу становить $4,5 \text{ м}^2$, а норма об'єму приміщення на одну особу — 15 м^3 . Отже, з цього слідує, що лабораторія відповідає нормам.

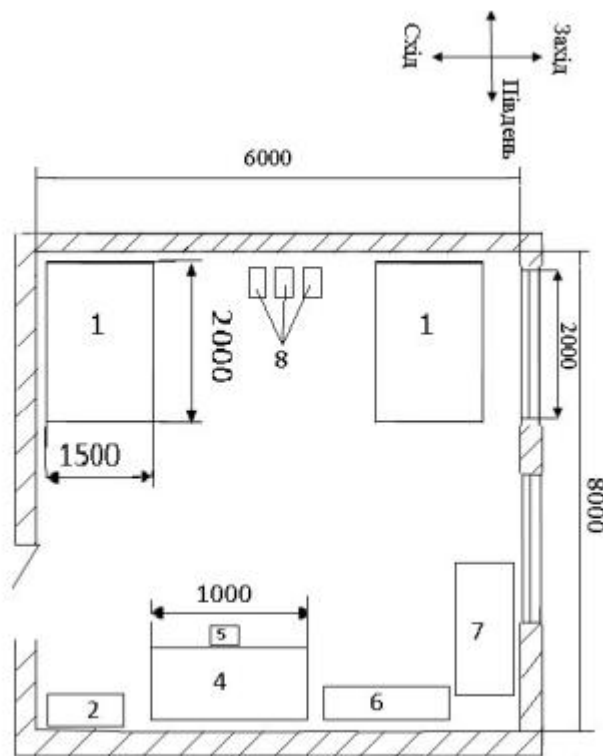


Рис. 5.1 Схематичне зображення розташування робочих елементів в лабораторії
1 — РСМ-500 2 — шафа; 3 — стілець; 4 — стіл; 5 — стілець; 6 — витяжка; 7— вакуумний насос; 8 — електрощитки

Табл. 5.1 — Параметри науково-дослідної лабораторії

Характеристика	Виміряні дані
Довжина, м	8
Ширина, м	6
Висота, м	3,2
Площа, м^2	48

Об'єм м ³	131,6
Площа на одну особу, м ²	16
Об'єм на одну особу м ³	51,2

Згідно з ДСН 3.3.6.042-99 [33] категорія важкості робіт в даному дослідженні — I б. Відповідно до даної категорії енерговитрати організму можуть бути до 150 Ккал/год.

Результати дослідження та нормовані величини параметрів мікроклімату в робочій зоні лабораторії та їх порівняння з допустимими та оптимальними нормами наведені в табл. 5.2.

Табл. 5.2 — Оптимальні та допустимі мікрокліматичні умови

Період року	Категорія робіт	$t, ^\circ\text{C}$	Відносна вологість, %	Швидкість руху пов., м/с
Холодний	I б	Оптимальні: 21-23	Оптимальні: 40-60	Оптимальні: 0,1
		Допустимі: 17-25	Допустимі: до 75	Допустимі: до 0,2
Теплий	I б	Оптимальні: 22-24	Оптимальні: 40-60	Оптимальні: 0,2
		Допустимі: 19-30	Допустимі: 60	Допустимі: 0,1-0,3
Отримані дані	I б	Холодний: 15	Холодний: 70	Холодний: 0,1
		Теплий: 21	Теплий: 60	Теплий: 0,2

У холодну пору температурний режим та відносна вологість не відповідають ні оптимальним, ані допустимим нормам.

Таким чином можна зробити висновок, що для забезпечення відповідності параметрів мікроклімату нормам потрібно провести заходи по поліпшенню температурного режиму. Наприклад: утеплення вікон, використання електрифікованих обігрівальних систем.

5.4 Аналіз освітленості приміщення

Розрізняють освітлення трьох видів: природне, штучне та суміщене. Природне у свою чергу поділяється на верхнє, бічне та комбіноване. Штучне буває місцевим і загальним. [34]

До проблем можна віднести недостатню або надмірну освітленість та нерівномірність освітлення. Це може призводити до зниження продуктивності праці, що зазвичай призводить до зростання потенційної небезпеки помилкових дій і нещасних випадків.

У лабораторії здійснюється суміщене освітлення: природне бокове (вікна із західного боку) та штучне загальне. Відстань від вікна до місця основної роботи складає 3 м. Для місцевого освітлення використовуються лампи розжарювання, для загального — люмінесцентні ЛБ-40 (24 одиниці у лабораторії) [33]

Для забезпечення нормованих значень освітленості в приміщенні потрібно проводити очищення скла, віконних рам і світильників не рідше двох разів у рік, а також проводити своєчасну заміну перегорілих ламп. дмірна яскравість джерел світла може спричинити головний біль, різь в очах, розлад гостроти зору; світлові відблиски — тимчасове засліплення. Отже освітлення, що забезпечує нормальні зорові роботи, є важливим чинником в організації і проведенні НДР.

5.5 Аналіз рентгенівського випромінювання

В ході виконання експериментальної частини, а саме дослідження електронної структури, використовувалось обладнання РСМ-500 з м'яким

рентгенівським випромінюванням. На спектрометрі-монохроматорі РСМ-500 для досліджень ми використовували ультрафіолетове випромінювання. Так як м'яке рентгенівське випромінювання характеризується надзвичайно малою проникною здатністю, використовувались лише ті засоби захисту, які встановлені на обладнанні. Застосовують екрани зі сталевого листа товщиною 0,5-1 мм або алюмінію товщиною 3 мм, спеціальної гуми. Оглядові вікна в рентгенівських установках виконують з плексигласу товщиною 30 мм або з покритого оловом скла товщиною 9 мм. Ці засоби захисту повністю блокують м'яке рентгенівське випромінювання і вплив на оператора обладнання відсутній. В Україні радіаційна безпека ВДТ регламентується Нормами радіаційної безпеки України (НРБУ-97) [35], відповідно до яких потужність експозиційної дози рентгенівського випромінювання на відстані 0,05 м від екрана та корпусу ВДТ при будь-яких положеннях має не перевищувати $7,74 \cdot 10^{-12}$ А/кг, що відповідає еквівалентній дозі 0,1 мбер/год (100 мкР/год).

5.6 Аналіз випромінювання

Дані про виробничі випромінювання нормуються документом: Санітарні правила і норми «Гігієнічні вимоги до відеодисплейних терміналів, ПЕОМ і організації роботи» ДСанПіН 3.3.2-007-98 [36]. При роботі з ЕОМ, яка входить в устаткування, виникає небезпека впливу на організм робітника: невикористаного рентгенівського випромінювання, ультрафіолетового випромінювання, електростатичного поля.

Для попередження соматичних та генетичних наслідків у відповідності з НПАОП 0.00-1.28-10 [37] для побутової радіоелектронної апаратури (РЕА) встановлені норми потужності експозиційної дози рентгенівського випромінювання, яке не повинно перевищувати $2,7810 \times 10^{-12}$ мкР/с (100 мкР/год) в будь-якій точці на відстані 5 см від зовнішньої поверхні, яка обернена до оператора. Потужність експозиційної дози НРВ в будь-якій точці простору на відстані 0,05 м від корпусу установки не повинна перевищувати 0,07 мкР/с при

робочому тижні в 41 годину. Також робота частково проводиться за ЕОМ, тому запропоновано щоб час роботи за монітором не перевищував 4 години за зміну, з технологічними перервами.

5.7 Аналіз шуму та вібрації

Головним шумовим агрегатом є робота вакуумного насоса. Характер шуму тональний. Нормування тонального шуму здійснюється відповідно до ДСН 3.3.6.037-99 [33]. Згідно з цими нормами загальний рівень шуму в приміщенні лабораторії не повинен перевищувати 75 дБА. Оскільки шум в лабораторії не перевищує встановлені норми, то шкідливого впливу на людину не відбувається. Загальний час контакту з вібруючим устаткуванням, який відповідає вимогам санітарних норм, не повинен перевищувати 2/3 тривалості робочої зміни, тобто 5 годин, а неперервна тривалість одноразового впливу, включаючи і мікропаузи, що входять в дану операцію, не повинна перевищувати 15-20 хвилин.

5.8 Електробезпека

У лабораторії, де проводилися дослідження, є наступні електроприлади: ПЕОМ, РСМ-500, вакуумний насос. Електроустановки, що використовуються при виконанні даної НДР, живляться напругою 220 В та 360 В змінного струму частотою 50 Гц. Відповідно до діючих правил побудови електроустановок ПУЕ:2009 [60] приміщення лабораторій з точки зору небезпеки враження людини електричним струмом відноситься до приміщень без підвищеної небезпеки електротравм. Це сухі приміщення з температурою повітря від +18 °С до +25 °С та з підлогою, що не проводить струм. Причинами враження

електричним струмом під час виконання трудового процесу з електрообладнанням є:

— випадковий дотик до струмоведучих частин, які перебувають під напругою, через відсутність засобів недоступності або безвідповідальне відношення до безпеки персоналу;

— дотик до не струмоведучих частин електроприладів, які випадково потрапили під напругу через ушкодження ізоляції чи іншого ушкодження;

— потрапляння під напругу під час проведення ремонтних робіт на відключених електроприладах через помилкове їх включення. Вплив електричного струму на організм може мати дуже небезпечні для здоров'я людини наслідки і навіть привести до смерті. Імовірність смертельного результату при враженні електричним струмом вище, ніж при інших причинах травматизму. На дію цю впливає ряд факторів:

- величина струму (1 мА);
- рід струму (струм змінний);
- частота струму (50 Гц);
- шлях струму в організмі (голова-нога, рука-рука, рука-голова);
- тривалість дії струму;
- стан організму;
- виробниче середовище, відноситься до 1 класу.

При розробці захисних заходів, вважають небезпечним струм у 25 мА, при якому важко самотійно відірватись від провідника, а струм величиною 100 мА може призвести до смертельного результату. З напругою 42 В найбільш небезпечний змінний струм, а більше 42 В вплив однаковий як постійного так і змінного струму. Найбільш небезпечна частота в межах від 50 Гц до 60 Гц. [31] У лабораторії правильно виконане захисне заземлення корпусів, електроустаткування і приладів. Розташування робочих місць таке, що виключається можливість дотику до корпусів, електроустаткування і приладів.

5.9 Пожежна безпека

Пожежна безпека об'єкта — стан об'єкта, за яким з регламентованою імовірністю виключається виникнення і розвитку пожежі та впливу на людей її небезпечних факторів, а також забезпечується захист матеріальних цінностей [31]. Основними напрямками забезпечення пожежної безпеки є попередження виникнення пожежі та мінімізація її наслідків. Залежно від агрегатного стану й особливостей горіння різних горючих речовин і матеріалів, пожежі за ДСТУ 7097:2009 [61] поділяються на відповідні класи та підкласи:

- клас А — горіння твердих речовин, що супроводжується (підклас А1) або не супроводжується (підклас А2) тлінням;
- клас В — горіння рідких речовин, що не розчиняються (підклас В2) у воді;
- клас С — горіння газів;
- клас Д — горіння металів легких, за винятком лужних (підклас Д1), лужних (підклас Д2), а також металовмісних сполук (підклас Д3);
- клас Е — горіння електроустановок під напругою [60].

Відповідно до ДСТУ 7097:2009 лабораторія за пожежною безпекою належить до категорії В, тому що в ній знаходяться тверді та важко горючі матеріали та вона одночасно не належить до категорій А, Б. У випадку пожежі у лабораторії може горіти:

- електроустановки та їхня проводка;
- паркет та штори;
- шафи та паперові документи, що знаходяться в них.

Виникнення пожеж у лабораторії можливо за наступними причинами:

- порушення технологічного режиму;
- несправність електроустаткування;
- необережне звертання з вогнем;
- ремонт устаткування на ходу;
- неправильне користування устаткуванням.

План евакуації в разі виникнення пожежі наведено на рисунку 5.2. Для запобігання пожеж необхідно вимкнути перераховані недоліки і строго дотримуватись правил протипожежної безпеки [31]. У випадку пожежі на електроустановці, що знаходиться під напругою, полум'я не гаситься водою, а використовується вуглекислотний вогнегасник.

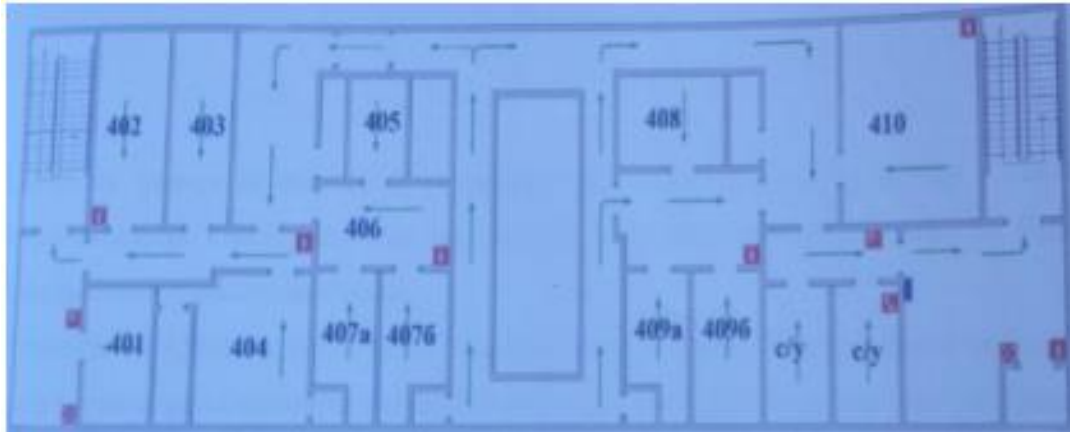


Рис. 5.2 — План евакуації

На випадок пожежі в лабораторії є водопровід, вогнегасник вуглекислотно-брометиловий ОУБ-3 а на сходових клітках і в коридорах шухляди з піском, вогнегасники ОХП-10, ОП-1Б та пожежні крани. 82 Приміщення обладнане пожежною сигналізацією автоматичної дії комбінованого типу (оповісник КИ-1).

Основними заходами по пожежній безпеці є регулярна перевірка працездатності засобів гасіння пожежі і систем пожежної сигналізації; перевірка справності електричної проводки; щорічне випробування опору ізоляції підвищеною напругою близько 500 В; обережне відношення з легкоплавкими речовинами.

Висновки до розділу 5

Були розглянуті основні шкідливі та небезпечні виробничі фактори, які присутні у лабораторіях та на місцях проведення науково-дослідної роботи. Зважаючи на основні ДСТУ, ДСН, ДБН та СНИП, що регулюють необхідні для безпечної роботи параметри, було встановлено, що робоча лабораторія в якій проводилася НДР відповідає всім зазначеним нормам, окрім температурного режиму. Наведені приклади вирішення цієї невідповідності.

ВИСНОВКИ

Завдяки хімічному аналізу встановлено, що хімічний склад суміші $50\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 50\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ після ударно-вібраційної обробки не змінюється та свідчить про те, що зерна утворені після механоактивації складаються з зерен оксидів заліза та алюмінію.

Механоактивація суміші супроводжується збільшенням розмірів кристалітів $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. З СЕМ з'ясовано, що наночастинки оксиду заліза об'єднуються в агломерати разом з оксидом алюмінію.

Після проведення рентгеноструктурного аналізу суміші $50\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 50\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ не було виявлено міжатомної взаємодії між кристалічними частинками, що свідчить про небажане використання даної суміші для виготовлення анодів.

CONCLUSIONS

Chemical analysis revealed that the chemical composition of the mixture of 50% Al_2O_3 + 50% Fe_2O_3 after the shock-vibration treatment does not change, indicating that the grains formed after mechanical activation consist of grains of iron oxides and aluminum.

The mechanical activation of the mixture is accompanied by an increase in the size of α - Fe_2O_3 crystallites. It has been found from SEM that iron oxide nanoparticles are combined into agglomerates along with aluminum oxide.

After X-raystructure analysis of a mixture of 50% Al_2O_3 + 50% Fe_2O_3 , no interatomic interaction between crystalline particles was detected, indicating an undesirable use of this mixture for the production of anodes.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Comparative assessment of nanomaterial definitions and safety evaluation considerations. Darrell R. Boverhof, Christina M. Bramante, John H. Butala [et al.] // Regulatory Toxicology and Pharmacology. — 2015. — Vol. 73, no. 1. — P. 137 – 150.
2. <http://www.nanonewsnet.ru/blog/birger/primernaya-kratkaya-istoriya-nanonauki-nanotekhnologii>.
3. K. Kluchova, R. Zboril, J. Tucek M. Pecova, L. Zajoncova, I. Safarik, M. Mashlan, I. Markova, D. Jancik, M. Sebela, H. Bartonkova, V. Bellesi, P. Novak, D. Petridis, Biomaterials 30, 2855 (2009)
4. L.-S. Zhong, J.-S. Hu, H.-P. Liang, Adv. Mater. 18, 2426 (2006).
5. C. Gregor, M. Hermanek, D. Jancik, J. Pechousek, J. Filip, J. Hrbac, R. Zboril, Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 2343 (2010).
6. (Gu et al. 2006, Ahmadi et al. 2014, Roger et al. 1999, Wunderbaldinger et al. 2002).
7. Eatemadi A , Daraee H , Zarghami N , Yar HM , Akbarzadeh A, Hanifehpour Y . 2014 . Nanofiber: synthesis and biomedical applications . Artif Cells Nanomed Biotechnol , 1 – 11 .
8. Tartaj P , del Puerto Morales M , Veintemillas-Verdaguer S , González-Carreño T , Serna CJ . 2003 . The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine . J Phys Appl Phys . 36 : R182 .
9. K. Sivula, R. Zboril, F. Le Formal, R. Robert, A. Weidenkaff, J. Tucek, J. Frydrych, M. Gratzel, J. Am. Chem. Soc. 132, 7436 (2010).
10. Akbarzadeh A , Samiei M , Davaran S . 2012 . Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. Nanoscale Res Lett. 7 : 144
11. Liu et al. 2013, Li et al. 2011, Barth et al. 2008, Abbasi et al. 2014, Liu et al. 2005, Gong et al. 2010
12. J. E. Hamann, J. Restrepo, Rev. Colomb. Fisica 37 No 2, 367 (2005).

13. Awwad AM , Salem NM . 2012 . A green and facile approach for synthesis of magnetite nanoparticles . *Nanosci Nanotechnol* . 2 : 208 – 213 .
14. M. P. Morales, T. Gonzalez-Carreno, C. J. Serna, *J. Mater. Res.* 7, 2318 (1992).
15. Y. Soo Kang, S. Risbud, J. F. Rabolt, P. Stroeve, *Chem. Mater.* 8, 2209 (1996).
16. S. Music, G. P. Santana, G. Smit, V. K. Garg, *Croat. Chem. Acta* 72, No1, 87 (1999).
17. S. Music, S. Krehula, S. Popovic, *Mater. Lett.* 58, 444 (2004).
18. T. P. Raming, A. J. A. Winnubst, C. M. van Kats, A. P. Philipse, *J. Colloid Interf. Sci.* 249, 346 (2002).
19. Park J. *Biomaterials Principles and Applications* /edit. by J. B. Park and J. D. Bronzino. Boca Raton FL: CRC Press, 2007
20. Magnetic Fe₂O₃–Al₂O₃ composites prepared by a modified wet impregnation method / M. A. Karakassides, D. Gournis, A. B. Bourlinos, P. N. Trikalitis, T. Bakas // *J. Mater. Chem.* 2003. Vol. 13. P. 871–876
21. Ianos R., Lazau I., Pacurariu C. The influence of combustion synthesis conditions on the α -Al₂O₃ powder preparation // *J. Mater. Sci.* 2009. Vol. 44. P. 1016–1023.
22. Patterson A. The Scherrer formula for X-ray particle size determination // *Physic. Rev.* 1939. Vol. 56. P. 978–982.
23. Effect of acidity on the glycine–nitrate combustion synthesis of nanocrystalline alumina powder / T. Peng, X. Liu, K. Dai, J. Xiao, H. Song // *Mater. Res. Bul.* 2006. Vol. 41. P. 1638–1645
24. Комлев А. А., Вилежанинов Е. Ф. Получение нанопорошков на основе нестехиометрической магний-алюминиевой шпинели методом глицин–нитратного горения // *Журн. прикл. химии.* 2013. Т. 86, № 9. С. 1373–1380
25. Попков В. И., Альмяшева О. В. Формирование нанопорошков ортоферрита иттрия YFeO₃ в условиях глицин–нитратного горения // *Журн. прикл. химии.* 2014. Т. 87, № 2. С. 185–189.

26. Fábregas I. O., Lamas D. G. Parametric study of the gel-combustion synthesis of nanocrystalline ZrO₂-based powders // Powder Technology. 2011. Vol. 214, № 2. P. 218–228.
27. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень.
28. ДСН 3.3.6.037-99. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку.
29. ДСН 3.3.6.039-99. Санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації.
30. ОСТ 12.1.005-88. ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
31. Ткачук К.Н., Халімовський М.О., Зацарний В.В. та ін. Основи охорони праці: підручник. – К.: Основа, 2011. – 474 с.
32. Ткачук К. Н., Зацарний В. В., Каштанов С.Ф. та ін. Охорона праці та промислова безпека: навч. посіб. – К.: Лібра, 2010. – 559 с.
33. ГОСТ 12.1.030-81. ССБТ. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление.
34. ПУЕ-2017. Правила улаштування електроустановок
35. ГОСТ 12.1.004-91. ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.
36. . СНиП 2.01.02-85. Противопожарные нормы.
37. НАПБ Б.03.002-2007. Визначення категорії приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою.
38. Zaulychnyy Ya. V. Effect of mass ratio of initial precursors and mechanical activation on distribution of valence electrons in Al₂O₃+Fe₂O₃ mixtures / Ya.V. Zaulychnyy, Y.V. Yavorskyi, V.I. Zarko at al. // Наноструктурное материаловедение. – 2015. – №1. – С. 4-12.